

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C07C 43/315, C11D 1/72, C08G 65/32, C07C 41/54</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/13260</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Mai 1995 (18.05.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/03631		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 4. November 1994 (04.11.94)			
(30) Prioritätsdaten: P 43 38 394.7 10. November 1993 (10.11.93) DE P 43 38 395.5 10. November 1993 (10.11.93) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLF, Gerhard [DE/DE]; Plankstadter Strasse 11, D-68775 Ketsch (DE); BURKHART, Bernd [DE/DE]; Ruchheimer Strasse 10, D-67112 Mutterstadt (DE); OFTRING, Alfred [DE/DE]; Im Röhrich 49, D-67098 Bad Dürkheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

PTO 2003-1741

S.T.I.C. Translations Branch

(54) Title: METHOD OF PRODUCING MIXTURES OF LOW-FOAMING NON-IONIC SURFACTANTS WITH AN ACETAL STRUCTURE

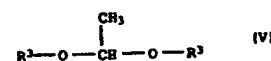
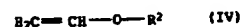
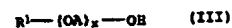
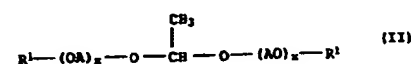
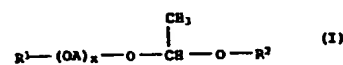
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GEMISCHEN SCHAUMARMER NICHT-IONISCHER TENSIDE MIT ACETALSTRUKTUR

## (57) Abstract

The invention concerns the production of mixtures of low-foaming non-ionic surfactants with an acetal structure, the mixtures containing: A) 70 to 99 % by wt. of one or more unsymmetrical acetals (I) in which R<sup>1</sup> is a C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alkyl group, a C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> alkenyl group or a C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> aralkyl or alkaryl group, R<sup>2</sup> is a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl group, A is a 1,2-alkylene group with 2 to 4 C-atoms and x can take values from 1 to 50; and B) 1 to 30 % by wt. of one or more symmetrical acetals (II) in which R<sup>1</sup>, A and x are as defined above, by reacting alkoxylates (III) R<sup>1</sup>-(OA)<sub>x</sub>-OH with vinyl ethers (IV) H<sub>2</sub>C=CH-O-R<sup>2</sup> in the presence of protonic acids or Lewis acids as catalysts, the reaction being carried out in the presence of one or more acetaldehyde dialkylacetals (V), in which R<sup>3</sup> is a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl group and R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be the same or different, in an amount corresponding to 0.1 to 20 moles of the compounds of formula (V) per mole of the compounds of formula (III) or in the presence of protonic acids as catalysts, the catalysts used being organic acids with a pK<sub>s</sub>-value of 1 to 7 for the first dissociation stage of the acids in water.

## (57) Zusammenfassung

Herstellung von Gemischen schaumarmer nichtionischer Tenside mit Acetalstruktur, enthaltend A) 70 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer unsymmetrischer Acetale (I), wobei R<sup>1</sup> einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylrest, einen C<sub>3</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenylrest oder einen C<sub>7</sub>- bis C<sub>30</sub>-Aralkylrest oder -Alkarylrest bezeichnet, R<sup>2</sup> einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest bedeutet, A für eine 1,2-Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen steht und x Werte von 1 bis 50 annehmen kann, und B) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer symmetrischer Acetale (II), wobei die Variablen R<sup>1</sup>, A und x die oben genannten Bedeutungen haben, durch Umsetzung von Alkoxylaten (III) R<sup>1</sup>-(OA)<sub>x</sub>-OH mit Vinylethern (IV) H<sub>2</sub>C=CH-O-R<sup>2</sup> in Gegenwart von Protonensäuren oder Lewis-Säuren als Katalysatoren, indem man die Umsetzung in Gegenwart eines oder mehrerer Acetaldehyd-dialkylacetale (V), wobei R<sup>3</sup> einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest bezeichnet und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> dieselbe oder verschiedene Bedeutungen haben können, in einer Menge von 0,1 bis 20 mol der Verbindungen (V) pro Mol (III) durchführt, oder in Gegenwart von Protonensäuren als Katalysator, indem man als Katalysatoren organische Säuren mit einem pK<sub>s</sub>-Wert von 1 bis 7, bezogen auf die erste Dissoziationsstufe der Säuren in Wasser, einsetzt.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur

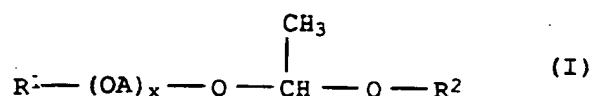
## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nichtionischer Tenside mit Acetalstruktur, die

10

- A) 70 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer unsymmetrischer Acetale der allgemeinen Formel I

15



in der

20

$\text{R}^1$  einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylrest, einen  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkenylrest oder einen  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Aralkylrest oder -Alkarylrest bezeichnet,

25

$\text{R}^2$  einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylrest bedeutet,

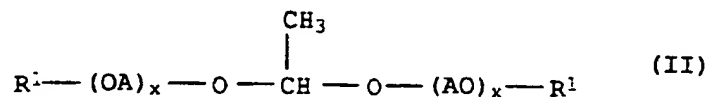
A für eine 1,2-Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen steht und

x Werte von 1 bis 50 annehmen kann, und

30

- B) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer symmetrischer Acetale der allgemeinen Formel II

35

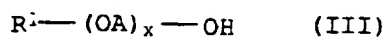


in der die Variablen  $\text{R}^1$ , A und x die oben genannten Bedeutungen haben,

40

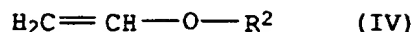
enthalten, durch Umsetzung von Alkoxylaten der allgemeinen Formel III

45



## 2

mit Vinylethern der allgemeinen Formel IV



5

in Gegenwart von Säuren als Katalysatoren.

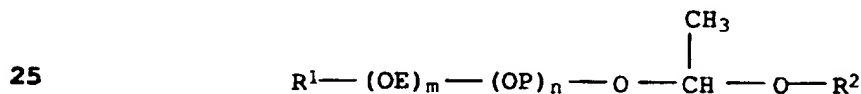
Da ein Teil dieser Tensidgemische neue Stoffe darstellt, betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin diese neuen Gemische.

10

Wasch- und Reinigungsprozesse in Industrie, Gewerbebetrieben und Haushalt verlangen heutzutage immer mehr nach oberflächenaktiven Substanzen, welche sich zum einen vor allem durch Alkali-

15 Stabilität, Schaumarmut und effektive Schaumdämpfung auszeichnen, zum anderen sich durch eine schnelle und totale biologische Abbaubarkeit hervorheben.

Auf der Suche nach Verbindungen, die diesen Anforderungen gerecht werden, wurden Alkylalkoxylate mit einer Acetal-Struktur vorge-  
20 schlagen, beispielsweise in der DE-A 22 52 186 (1) Verbindungen des Typs



25

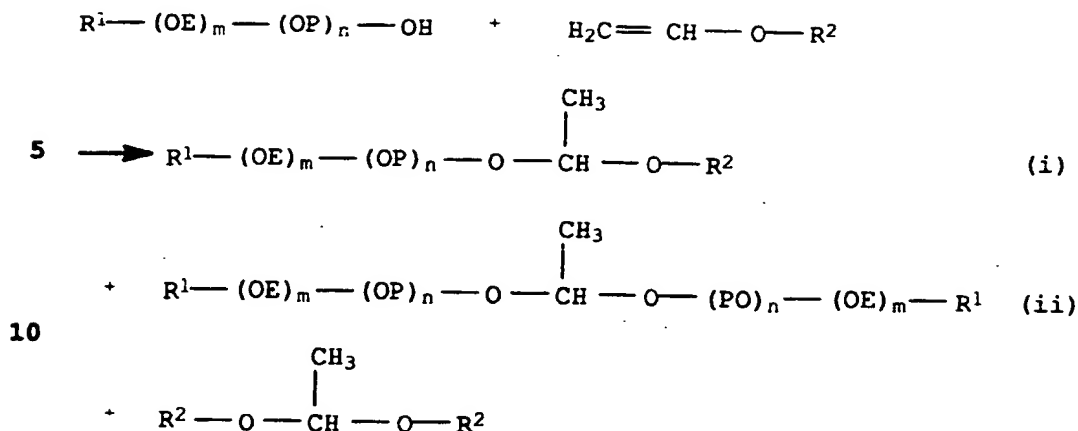
wobei  $\text{R}^1$  einen langkettigen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest oder einen Alkylarylrest bezeichnet, E Ethylen und P  
30 Propylen bedeutet, m und n eine Zahl von 1 bis 30 bzw. 5 bis 50 sein kann,  $\text{R}^2$  eine kürzere Alkylkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder ein Rest mit der Formel  $\text{R}^1-(\text{EO})_m-(\text{PO})_n$  darstellt.

Die Herstellung derartiger Acetale wird in der obigen Offen-  
35 legungsschrift unter Katalyse starker Protonensäuren oder Lewisäuren beschrieben, wobei erwähnt wird, daß durch Variation der Temperatur unterschiedliche Produkte erhalten werden:

40

45

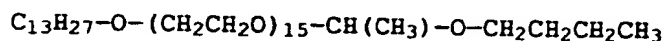
3



So wird bei Temperaturen < 30°C bevorzugt Produkt (i) gebildet,  
 15 während bei Temperaturen > 30°C mit steigenden Temperaturen  
 Produkt (ii) gebildet wird.

Die US-A 3 244 753 (2) betrifft die Umsetzung von Alkylalkoxy-  
 laten mit Vinylethern unter Katalyse starker Protonensäuren und  
 20 unter Zusatz von phosphorhaltigen Säuren zwecks farbaufhellender  
 Wirkung, allerdings wird die Umsetzung nur über die OH-Zahl  
 quantifiziert und eine Produkt-Zusammensetzung der verschiedenen  
 Acetale nicht angegeben.

25 In Beispiel 1 dieser US-Patentschrift wird die Herstellung der  
 Verbindung



30 durch Umsetzung von oxethyliertem Tridecylalkohol mit n-Butyl-  
 vinylether in Gegenwart von katalytischen Mengen p-Toluolsulfon-  
 säure und hypophosphoriger Säure bei 35 bis 40°C beschrieben, da-  
 bei wird das Acetal in einer Ausbeute von 94 % und mit heller  
 Farbe erhalten.

35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein kostengün-  
 stiges und einfaches Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem  
 die Umacetalisierung der Verbindung I zur Verbindung II weitge-  
 hend vermieden, Verbindung I in hohen Ausbeuten erhalten und  
 40 hellfarbiges Produkt erzeugt wird. Begründet wird diese Ziel-  
 setzung durch den Tatbestand, daß Verbindungen des Typs I eine  
 wesentlich besser biologische Abbaubarkeit zeigen als  
 Verbindungen des Typs II.

45

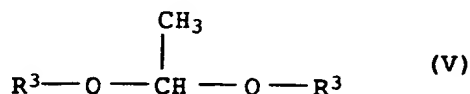
4

Weiterhin ist es wünschenswert, aus Wirtschaftlichkeitsgründen nur einen Katalysator einzusetzen, der gleichzeitig die Umsetzung im gewünschten Sinne lenkt und dabei hellfarbiges Produkt liefert.

5

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren in Gegenwart von Protonensäuren oder Lewis-Säuren als Katalysatoren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines oder mehrerer Acetaldehyd-dialkylacetale der all-

10 gemeinen Formel V



15

in der  $\text{R}^3$  einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylrest bezeichnet, wobei  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  dieselbe oder verschiedene Bedeutungen haben können, in der Menge von 0,1 bis 20 mol der Verbindungen V pro Mol III durchführt.

20

Überraschend wurde gefunden, daß durch den Zusatz der Verbindungen V, die praktisch hierbei auch als Lösungsmittel dienen, die Ausbeute an den erwünschten Produkten I wesentlich erhöht werden kann. Zum anderen wird dadurch erreicht, daß bei

25 der exothermen Reaktion die Reaktionstemperaturen von ca.  $20^\circ\text{C}$  auf  $> 30^\circ\text{C}$  erhöht werden können und damit eine aufwendige, energetisch ungünstige Kühlung des Reaktionsgemisches bei der betrieblichen Realisierung vermieden werden kann.

30 Die als Lösungsmittel und Reaktionspartner eingesetzten Acetaldehyd-dialkylacetale V lassen sich leicht aus dem entsprechenden Alkylvinylether und dem Alkylalkohol unter Säure-Katalyse bei  $50$  bis  $100^\circ\text{C}$  herstellen. Bei dieser Herstellung tritt - bedingt durch die gleichartigen Alkylreste - das Problem der Umacetalisierung und damit die Erzeugung eines Produktgemisches nicht auf.

35 Die Acetaldehyd-dialkylacetale V entstehen bei dieser Umsetzung nahezu quantitativ und werden nach Neutralisation und Destillation in Ausbeuten  $> 95\%$  erhalten. Die bei der Acetalisierung der Alkoxyate III zu den Produkten I eingesetzten Acetaldehyd-dial-

40 kylacetale V können nach der Umsetzung durch Destillation leicht abgetrennt und problemlos in mehreren Synthese-Cyclen wiedereingesetzt werden. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber einem Überschuß an Alkylvinylether, wie er in (1) vorgeschlagen wird, da dieser Vinylether-Überschuß - bedingt durch Verunreinigungen,

45 z.B. Acetalbildungen - nicht bedenkenlos wiedereingesetzt werden kann.

## 5

Die cyclischen oder vorzugsweise acyclischen Alkylreste  $R^3$  der Acetaldehyd-dialkylacetale V können 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome enthalten. Insbesondere kommen hierfür verzweigte  $C_3$ - oder  $C_4$ -Alkylreste in Betracht, in ganz besonderem Maße eignet sich der iso-Butyl-Rest. Bevorzugt werden auch solche Acetaldehyd-dialkylacetale V, bei denen  $R^3$  dieselbe Bedeutung wie  $R^2$ , d.h. wie der Alkylrest in den Vinylethern IV, hat.

Der Einsatz von Acetaldehyd-dialkylacetalen V hat den Vorteil, daß die Reaktionstemperatur der Umsetzung von III mit IV auf 30 bis 80°C, vorzugsweise 35 bis 70°C, insbesondere 40 bis 60°C, gesteigert werden kann. Dies führt zu dem, daß eine kostenintensive Kühlung bei der Reaktionsführung entfällt, und zum anderen, daß mögliche Viskositätsprobleme, wie sie besonders bei Temperaturen < 30°C bei der Reaktion ohne Lösungsmittel auftreten, vermieden werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das Acetaldehyd-dialkylacetal V im Reaktionsgefäß vorgelegt und gleichzeitig werden Vinylether IV und separat eine Mischung aus Alkoxyolat III und Katalysator zudosiert. Dabei wird gewährleistet, daß der Vinylether IV sofort mit dem Alkohol zum gewünschten Produkt I abreagiert und dadurch unnötige Farbschädigungen des Produktes vermieden werden, die durch einen lokalen Überschuß des Vinylethers in Gegenwart starker Säurekonzentration durch Polymerisations-Reaktionen entstehen.

Das molare Verhältnis von Acetaldehyd-dialkylacetal V zu Alkoxyolat III beträgt 0,1:1 bis 20:1, vorzugsweise 0,5:1 bis 10:1. Der Alkylrest  $R^3$  in V muß selbstverständlich identisch sein mit dem Alkylrest  $R^2$  des eingesetzten Alkylvinylethers III, falls man keine Gemische bezüglich der Alkylkette erhalten will, was bevorzugt wird. Sind jedoch Gemische bezüglich dieses Alkylrestes möglich und erwünscht, lassen sich auch Acetaldehyd-dialkylacetale V und Alkylvinylether III mit unterschiedlichen Alkylresten einsetzen. Alkoxyolat III und zu Alkylvinylether IV werden üblicherweise äquimolar oder annähernd äquimolar eingesetzt. Ein Überschuß an Vinylether IV zum Erreichen von hohen Gehalten an I ist nicht nötig.

Weiterhin wurde das eingangs definierte Verfahren in Gegenwart von Protonensäuren als Katalysatoren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Katalysatoren organische Säuren mit einem  $pK_s$ -Wert von 1 bis 7, bezogen auf die erste Dissoziationsstufe der Säuren in Wasser, einsetzt.

## 6

Überraschend wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von Alkoxy-  
laten III mit Alkylvinylethern IV durch Einsatz solcher milder  
organischer Säuren die Umacetalisierung unter Bildung der symme-  
trischen Acetale II weitestgehend zurückgedrängt werden kann und  
5 somit die unsymmetrischen Acetale I in hohen Ausbeuten zur Verfü-  
gung steht. Zudem wurde überraschend gefunden, daß die Reaktion  
bei höheren Temperaturen als die Umsetzung mit starken organi-  
schen Säuren, Mineral- oder Lewissäuren durchführbar ist. Dies  
führt dazu, daß auf ein Lösungsmittel, das bei Temperaturen < 30°C  
10 wegen der oftmals erhöhten Viskosität praktischerweise zugesetzt  
werden muß, verzichtet werden kann. Zudem sind starke  
Verfärbungen des Produktes, wie sie bei starken Mineral-,  
Lewis- oder starken organischen Säuren bei erhöhten Temperaturen  
(> 50°C) leicht auftreten, nicht mehr zu beobachten.

15

Bei den eingesetzten milden organischen Säuren, die weitere funk-  
tionelle Gruppen wie Hydroxyl-, Carbonyl-, Nitrilgruppen,  
olefinische Doppelbindungen, Arylreste oder Halogenatome enthal-  
ten können, handelt es sich um Säuren mit  $pK_s$ -Werten von 1 bis 7,  
20 vorzugsweise 1,2 bis 5, insbesondere 1,5 bis 4, bezogen auf die  
erste Dissoziationsstufe der Säuren in Wasser. Insbesondere sind  
diese organische Säuren Carbonsäuren. Als Beispiele können ge-  
nannt werden: Oxalsäure, Citronensäure, Nitrilotriessigsäure,  
Weinsäure, Fumarsäure, Terephthalsäure, Äpfelsäure, Propionsäure,  
25 Salicylsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Acryl-  
säure, Methacrylsäure, Milchsäure, Phthalsäure, Malonsäure,  
Benzoessäure, Essigsäure, Ameisensäure,  $\alpha$ -Halogencarbonsäuren,  
z.B. Chloressigsäure oder Dichloressigsäure, Propiolsäure,  
Citraconsäure und Maleinsäure. Bevorzugt werden hiervon Ameisen-  
30 säure, Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, Phthal-  
säure, Terephthalsäure, Fumarsäure und insbesondere Maleinsäure.

Die Katalysatoren werden in der Regel nach erfolgter Umsetzung  
mit einer üblichen Base neutralisiert.

35

Für die Erzielung der gewünschten Effekte, insbesondere der Er-  
zeugung hellfarbiger Produkte, ist keine weitere Katalysator-  
komponente als die genannten milden organischen Säuren erforder-  
lich.

40

Die Katalysator-Konzentration liegt hierbei im üblicherweise ver-  
wendeten Bereich und beträgt in der Regel 0,1 bis 10 mol-%, vor-  
zugsweise 0,3 bis 7 mol-%, insbesondere 0,5 bis 5 mol-%, bezogen  
auf eingesetzten Vinylether IV.

45



## 7

Die Umsetzungstemperatur liegt normalerweise bei Verwendung der genannten milden organischen Säuren bei 50 bis 150°C, vorzugsweise bei 60 bis 130°C, insbesondere bei 70 bis 100°C.

- 5 Die Reaktion wird in der Regel so durchgeführt, daß die Vinyl-  
ether-Komponente im Reaktionsgefäß vorgelegt und mit den milden  
organischen Säuren als saurem Katalysator versetzt wird. Sodann  
wird auf die Umsetzungstemperatur erwärmt und die Alkoxyat-Kom-  
ponente zudosiert. Es folgen meist Nachrührzeiten von 0,25 bis  
10 20 h, je nach Säure-Stärke und Säure-Konzentration des eingesetz-  
ten Katalysators. In der Regel werden jedoch nur Nachrührzeiten  
von 0,25 bis 5 h, beim bevorzugten Einsatz von Maleinsäure 0,25  
bis 1 h benötigt. Die Reaktionsführung kann auch invers, d.h.  
durch Vorlegen des Alkoxyats oder Alkoxyat/Katalysator-Gemi-  
15 sches und Zudosieren des Vinylether/Katalysator-Gemisches bzw.  
Vinylethers durchgeführt werden. Die Alkoxyat-Komponente und die  
Vinylether-Komponente werden üblicherweise äquimolar oder annä-  
hernd äquimolar eingesetzt. Ein Überschuß an Vinylether zum Er-  
reichen von hohen Gehalten an unsymmetrischem Acetal I ist nicht  
20 erforderlich.

- Als geradkettige oder verzweigte Alkyl- und Alkenylreste  $R^1$  seien  
beispielsweise genannt: n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl,  
n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl,  
25 n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexa-  
decyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl, Oleyl, Linolyl und Linolenyl. Die  
Reste  $R^1$  sind vorzugsweise geradkettig oder nur in geringem Umfang  
verzweigt, d.h. sie enthalten maximal 3-Methyl- oder Ethylseiten-  
ketten.

- 30 Je nach der Herkunft des bei der Synthese eingesetzten Alkohols  
handelt es sich bei  $R^1$  um Reste von natürlich vorkommenden Fett-  
alkoholen oder vorzugsweise von synthetisch hergestellten  
Oxo- oder Ziegler-Alkoholen. Beispiele für gut einsetzbare nach  
35 der Oxosynthese hergestellten Alkohole sind  $C_{10}$ -,  $C_{13}$ - und  
 $C_{15}$ -Alkohole sowie  $C_9/C_{11}$ -,  $C_{10}/C_{12}$ -,  $C_{12}/C_{14}$ -,  $C_{13}/C_{15}$ - und  
 $C_{16}/C_{18}$ -Alkanolgemische. Beispiele für gut einsetzbare nach der  
Ziegler-Synthese hergestellte Alkohole sind  $C_8/C_{10}$ -,  $C_{10}/C_{12}$ -,  
 $C_{12}/C_{14}$ -,  $C_{12}/C_{16}$ -,  $C_{16}/C_{18}$ - und  $C_{16}/C_{20}$ -Alkanolgemische.

- 40 Da die bei der Synthese eingesetzten Alkohole in der Regel  
statistische Homologen- und auch Isomerengemische darstellen, ist  
es zweckmäßig, bei den Resten  $R^1$  von einer durchschnittlichen An-  
zahl der C-Atome zu sprechen.

45

## 8

Bevorzugt werden für  $R^1$  Alkyl- oder Alkenylreste mit 8 bis 20 C-Atomen, insbesondere mit 10 bis 18 C-Atomen. Besonders vorteilhaft sind solche Reste  $R^1$ , die auf die  $C_{10}$ -Fraktion, die  $C_{13}$ -Fraktion, den  $C_{10}/C_{12}$ -, den  $C_{12}/C_{14}$ -, den  $C_{13}/C_{15}$ - oder den 5  $C_{16}/C_{18}$ -Schnitt eines nach der Oxosynthese erhaltene Alkohols zurückgeführt werden können.

Die Variable  $R^1$  kann auch für Aralkylreste, insbesondere Phenylalkylreste, oder Alkarylreste, insbesondere Alkylphenylreste, vorzugsweise mit jeweils insgesamt 8 bis 20 C-Atomen, stehen. Beispiele hierfür sind: Benzyl,  $\beta$ -Phenylethyl, 4-Phenylbutyl,  $\omega$ -Phenyldecyl,  $\omega$ -Phenylododecyl, o-, m- oder p-Tolyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Butylphenyl, p-Decylphenyl oder p-Dodecylphenyl.

15 Die 1,2-Alkylengruppen A bezeichnen insbesondere die Ethylen-, daneben aber auch die Propylen-, 1,2-Butylen- und 2,3-Butylengruppe. Dabei kann jede Gruppe A auch ein statistisches Gemisch aus mehreren der genannten 1,2-Alkylengruppen oder eine aus bis 20 zu drei einheitlichen Blöcken dieser Alkylengruppen aufgebaute Gruppe bezeichnen; bevorzugt werden jedoch 1,2-Alkylengruppen A, die nur eine einzige Baueinheit enthalten.

Der Alkoxylierungsgrad x beträgt vorzugsweise 2 bis 15, insbesondere 3 bis 12, wobei diese Zahlen als Durchschnittswerte für statistische Verteilungen von Alkoxylierungsprodukten anzusehen sind.

Die cyclischen oder vorzugsweise acyclischen Alkylreste  $R^2$  der 30 eingesetzten Vinylether IV können 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome enthalten. Insbesondere kommen hierfür verzweigte  $C_3$ - oder  $C_4$ -Alkylreste in Betracht, in ganz besonderem Maße eignet sich der iso-Butyl-Rest.

35 Als Katalysatoren für die Umsetzung von III mit IV eignen sich Lewis-Säuren, z.B.  $BF_3$ ,  $SbCl_5$  oder  $TiCl_4$ , starke Mineralsäuren, z.B. Salzsäure (insbesondere in wasserfreier Form als Chlorwasserstoff), Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder starke organischen Säuren, z.B. Trifluormethansulfonsäure, Methansulfonsäure, 40 Trifluoressigsäure, Dodecylbenzolsulfonsäuren oder Toluolsulfonsäuren.

Bevorzugt werden hiervon Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure 45 und insbesondere p-Toluolsulfonsäure. Diese Katalysatoren werden in den hierfür üblichen Mengen eingesetzt. Für die Erzielung der

## 9

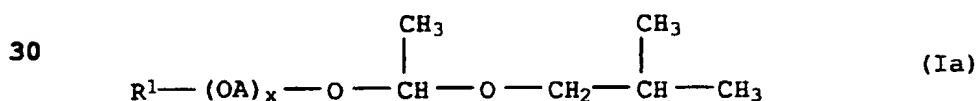
gewünschten Effekte, insbesondere der Erzeugung hellfarbiger Produkte, ist keine weitere Katalysatorkomponente erforderlich.

Die Katalysatoren werden in der Regel nach erfolgter Umsetzung mit einer üblichen Base neutralisiert.

Die erfindungsgemäße Reaktionsführung führt zu Produktgemischen, die bevorzugt das unsymmetrische Acetal I beinhalten. Diese Produktgemische enthalten vorzugsweise 75 bis 98 Gew.-% der Verbindungen I und 2 bis 25 Gew.-% der Verbindungen II, vor allem 80 bis 95 Gew.-% I und 5 bis 20 Gew.-% II, insbesondere 83 bis 92 Gew.-% I und 8 bis 17 Gew.-% II bei Einsatz der Acetaldehydialkylacetale bzw. 82 bis 94 Gew.-% I und 6 bis 18 Gew.-% II bei Verwendung milder organischer Säuren als Katalysatoren. Daneben können beispielsweise noch geringe Mengen an Acetaldehydialkylacetalen, welche bei der Umacetalisierung von I zu II entstehen, vorliegen. Das Überwiegen von I führt zu einer verbesserten biologischen Abbaubarkeit der Produkte. Gleichzeitig sind die Produkte alkalistabil, schaumarm und besonders für Reinigungsprozesse mit hoher mechanischer Belastung, z.B. der Geschirrspülwäsche oder der gewerblichen Flaschenwäsche, geeignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindungen sind auch Gemische schaumarmer nichtionischer Tenside mit Acetalstruktur, welche

- A) 70 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer unsymmetrischer Acetale der allgemeinen Formel Ia



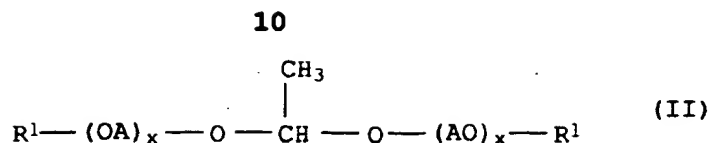
in der

R<sup>1</sup> einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylrest, einen C<sub>3</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenylrest oder einen C<sub>7</sub>- bis C<sub>30</sub>-Aralkylrest oder -Alkarylrest bezeichnet,

A für eine 1,2-Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen steht und

x Werte von 1 bis 50 annehmen kann, und

- B) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer symmetrischer Acetale der allgemeinen Formel II



5

in der die Variablen  $\text{R}^1$ , A und x die oben genannten Bedeutungen haben,

enthalten.

10

Diese Gemische weisen besonders gute anwendungstechnische Eigenschaften auf.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren  
15 näher beschreiben.

Herstellung von Acetaldehyd-diisobutylacetal

37 g (0,5 mol) iso-Butanol wurden in einem Kolben vorgelegt und  
20 mit 0,657 g (0,003 mol) p-Toluolsulfonsäure versetzt. Es wurde auf 60°C erhitzt und innerhalb 1 h wurden unter Rühren 50 g (0,5 mol) Vinylisobutylether zugesetzt. Danach wurde bei 60°C noch 30 min nachgerührt, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert, filtriert und unter Normaldruck destilliert. Die Ausbeute betrug 84 g (96,9 %).

25

Beispiel 1

200 g Acetaldehyd-diisobutylacetal wurden im Kolben vorgelegt und unter Rühren auf 40°C erwärmt. Separat wurden 4,9 g p-Toluolsulfonsäure mit 326 g (0,5 mol) Fettalkoholethoxylat ( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ -Fettalkohol-Gemisch umgesetzt mit 10 mol Ethylenoxid) gemischt.  
30 Gleichzeitig wurden nun 50 g (0,5 mol) Vinylisobutylether und die Fettalkoholethoxylat/Katalysator-Mischung innerhalb von 2 h in den Kolben zudosiert. Nach Dosierende wurde noch 30 min nachgerührt, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert, filtriert und unter Wasserstrahlvakuum das überschüssige Acetaldehyd-diisobutylacetal weitgehend abdestilliert. Man erhielt 380 g eines klaren, farblosen Produktes. Die Zusammensetzung - auch der weiteren Beispiele - ist in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

40

Beispiele 2 und 3

Analog Beispiel 1 wurden 100 g bzw. 300 g Acetaldehyd-diisobutylacetal eingesetzt.

45

## 11

## Vergleichsbeispiel A

Es wurde 50 g (0,5 mol) Vinylisobutylether im Kolben vorgelegt, auf 40°C erwärmt und innerhalb von 2 h das in Beispiel 1 beschriebene Fettalkoholethoxylat/Katalysator-Gemisch zudosiert. Nach 30 min Nachrührzeit, Neutralisation und Filtration erhielt man ein dunkelbraun gefärbtes Produkt.

## Vergleichsbeispiel B

10

In den Kolben wurden gleichzeitig bei 40°C 50 g (0,5 mol) Vinylisobutylether und das in Beispiel 1 beschriebene Fettalkoholethoxylat/Katalysator-Gemisch zugetropft. Hierbei konnte aus technischen Gründen erst nach 10 % der 2-stündigen Dosierzeit eine effektive Rührung durchgeführt werden. Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1.

## Vergleichsbeispiel C

20 Es wurde im Kolben die in Beispiel 1 beschriebene Fettalkoholethoxylat/Katalysator-Mischung vorgelegt und Vinylisobutylether innerhalb von 2 h zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1.

## 25 Vergleichsbeispiel D

100 g Methyl-tert.-butylether wurden im Kolben vorgelegt, mit 50 g (0,5 mol) Vinylisobutylether versetzt und bei 20°C belassen. Zu dieser Mischung wurde die in Beispiel 1 beschriebene Fettalkoholethoxylat/Katalysator-Mischung innerhalb von 2 h zudosiert. Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1.

## Vergleichsbeispiel E

35 Beispiel D wurde bei 40°C wiederholt.

## Vergleichsbeispiel F

100 g Methyl-tert.-butylether wurde mit 4,9 g p-Toluolsulfonsäure vermischt und bei 20°C belassen. Separat und gleichzeitig wurden Fettalkoholethoxylat und Vinylisobutylether innerhalb von 2 h zudosiert. Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1.

## 12

## Vergleichsbeispiel G

Analog zu Beispiel 1 wurden die entsprechenden Mengen Acetaldehyd-diisobutylacetal, Isobutylvinylether und p-Toluolsulfonsäure im Kolben bei 20°C vorgelegt und das Fettalkoholethoxylat zudosiert. Während der Dosierung beobachtete man eine zunehmende, starke Verfärbung des Produktes. Dies wurde auch beobachtet, wenn Acetaldehyd-diisobutylacetal als Lösungsmittel weggelassen wurde.

## 10 Vergleichsbeispiel H

Analog zu Beispiel 1 wurden die entsprechenden Mengen Acetaldehyd-diisobutylacetal und p-Toluolsulfonsäure vorgelegt und bei 20°C separat, aber gleichzeitig die entsprechenden Mengen Fettalkoholethoxylat und Vinylisobutylether zudosiert. Man beobachtete während der Dosierung eine starke Verfärbung des Produktes.

20

25

30

35

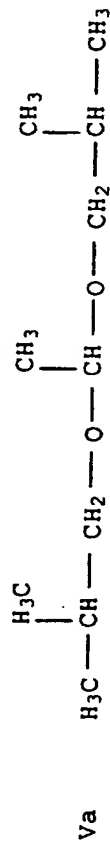
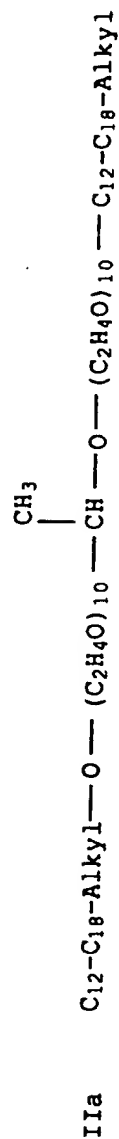
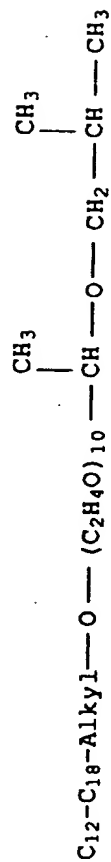
40

45

Tabelle 1  
Zusammensetzungen und Ergebnisse

Beispiel Nr.	Temperatur [°C]	OH-Zahl [mg KOH/g]	Ib [Gew.-%]	IIa [Gew.-%]	Va [Gew.-%]	Farbe
1	40	4,7	88,5	10,0	1,5	farblos
2	40	5,4	89,8	8,4	1,8	farblos
3	40	3,8	85,1	12,1	2,8	farblos
A	40	6,5	54,8	37,3	7,8	dunkelbraun
B	40	5,5	65,0	29,2	5,8	gelb
C	40	6,6	53,5	37,5	9,0	gelb
D	20	6,4	78,0	20,3	1,7	hellgelb
E	40	6,1	61,3	35,0	3,7	gelb
F	20	6,4	67,3	27,7	5,1	dunkelbraun
G	20	6,0	77,2	18,2	4,5	dunkelbraun
H	20	6,3	79,7	17,0	3,1	dunkelbraun

Strukturen der Komponenten:



## Beispiel 4

- 75 g (0,75 mol) Vinylisobutylether wurden in einem Kolben vorge-  
5 legt und mit 4 g (0,035 mol) Maleinsäure versetzt. Das Gemisch  
wurde auf 70°C erwärmt. Unter starkem Rühren wurden 480 g  
(0,75 mol) eines Additionsproduktes aus einem C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol-  
gemisch mit 9,5 mol Ethylenoxid (OH-Zahl 89 mg KOH/g) innerhalb  
von 1 h zudosiert, wobei die Temperatur auf 80°C gesteigert wurde.  
10 Nach Beendigung der Dosierung wurde noch 30 min bei 80°C nach-  
gerührt, mit 10,5 g (0,07 mol) Triethanolamin neutralisiert und  
filtriert. Man erhielt nach Entfernen von leichtflüchtigen Kompo-  
nenten unter Wasserstrahl-Vakuum 542 g eines wasserklaren, hell-  
farbigen Produktes, dessen Zusammensetzung in der nachfolgenden  
15 Tabelle angegeben ist.

## Beispiele 5 bis 9

- Analog Beispiel 4 ließen sich auch die weiteren in der nachfol-  
20 genden Tabelle 2 angegebenen organischen Säuren als Katalysatoren  
einsetzen. In jedem Fall wurden wasserklare, farblose Produkte  
erhalten, deren Zusammensetzungen der nachfolgenden Tabelle zu  
entnehmen sind.

## 25 Vergleichsbeispiele J und K

- Analog zu Beispiel 4 wurde 3,8 g (0,02 mol) p-Toluolsulfonsäure  
bzw. 1,96 g (0,02 mol) Phosphorsäure eingesetzt. Die Produkte  
waren nach der Neutralisation dunkelbraun bis schwarz gefärbt.

30

35

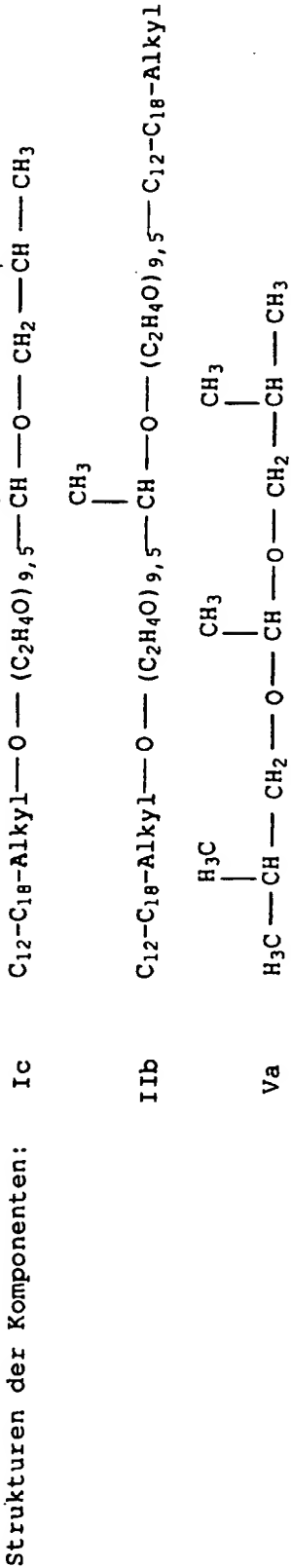
40

45



Tabelle 2  
Zusammensetzungen und Umsetzungsparameter

Beispiel Nr.	Katalysator	(pK <sub>s</sub> -Wert)	Umsetzungs- temperatur [°C]	Nachrührzeit [h]	*Verbindung [Gew.-%]		
					Ib	IIa	V
4	Maleinsäure	(1,83)	80	1,0	88,9	8,7	2,3
5	Citronensäure	(3,08)	94	10,0	93,7	5,5	0,7
6	Oxalsäure	(1,23)	85	0,25	82,2	13,3	4,4
7	D,L-Weinsäure	(2,98)	94	6,5	91,1	7,7	1,2
8	Ameisensäure	(3,75)	94	7,0	93,0	5,8	1,1
9	Essigsäure	(4,75)	94	9,0	92,2	6,0	1,8
J	p-Toluolsulfonsäure	(-6,5)	70	0,25	54,2	37,0	8,8
K	Phosphorsäure	(2,15)	90	0,25	49,8	39,7	10,4

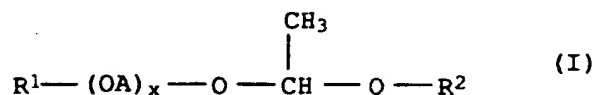


## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-  
5 ionischer Tenside mit Acetalstruktur, enthaltend

A) 70 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer unsymmetrischer  
Acetale der allgemeinen Formel I

10



15

in der

R<sup>1</sup> einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylrest, einen C<sub>3</sub>- bis  
C<sub>30</sub>-Alkenylrest oder einen C<sub>7</sub>- bis C<sub>30</sub>-Aralkylrest  
oder -Alkarylrest bezeichnet,

20

R<sup>2</sup> einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest bedeutet,

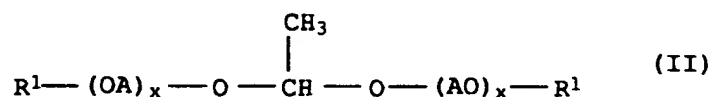
A für eine 1,2-Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen steht  
und

25

x Werte von 1 bis 50 annehmen kann, und

B) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer symmetrischer Acetale  
der allgemeinen Formel II

30

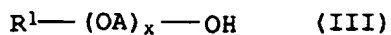


35

in der die Variablen R<sup>1</sup>, A und x die oben genannten Be-  
deutungen haben,

durch Umsetzung von Alkoxylaten der allgemeinen Formel III

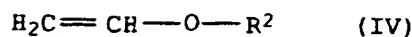
40



mit Vinylethern der allgemeinen Formel IV

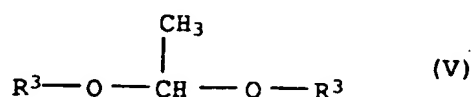
45

17



- 5 in Gegenwart von Protonensäuren oder Lewis-Säuren als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines oder mehrerer Acetaldehyd-dialkylacetale der allgemeinen Formel V

10

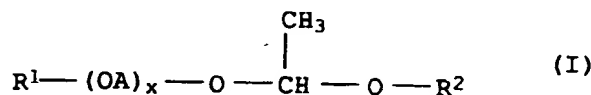


- 15 in der  $\text{R}^3$  einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylrest bezeichnet, wobei  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  dieselbe oder verschiedene Bedeutungen haben können, in einer Menge von 0,1 bis 20 mol der Verbindungen V pro Mol III durchführt.

2. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-  
20 ionischer Tenside mit Acetalstruktur, enthaltend

- A) 70 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer unsymmetrischer  
Acetale der allgemeinen Formel I

25



30

in der

- $\text{R}^1$  einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylrest, einen  $\text{C}_3$ - bis  
35  $\text{C}_{30}$ -Alkenylrest oder einen  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Aralkylrest  
oder -Alkarylrest bezeichnet,

35

- $\text{R}^2$  einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylrest bedeutet,

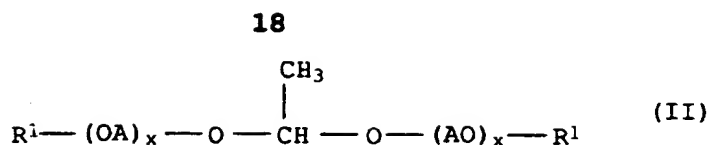
- A für eine 1,2-Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen steht  
und

40

- x Werte von 1 bis 50 annehmen kann, und

- B) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer symmetrischer Acetale  
der allgemeinen Formel II

45

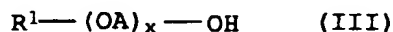


5

in der die Variablen  $\text{R}^1$ , A und x die oben genannten Bedeutungen haben,

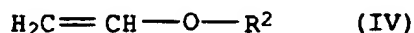
durch Umsetzung von Alkoxylaten der allgemeinen Formel III

10



mit Vinylethern der allgemeinen Formel IV

15



20

in Gegenwart von Protonensäuren als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren organische Säuren mit einem  $\text{pK}_s$ -Wert von 1 bis 7, bezogen auf die erste Dissoziationsstufe der Säuren in Wasser, einsetzt.

25

3. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend

- A) 80 bis 95 Gew.-% der Verbindungen I und
- B) 5 bis 20 Gew.-% der Verbindungen II.

30

4. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Variable  $\text{R}^1$  in den Verbindungen I und II einen  $\text{C}_8$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkylrest oder einen  $\text{C}_8$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkenylrest bezeichnet.

35

5. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Variable  $\text{R}^2$  in den Verbindungen I einen verzweigten  $\text{C}_3$ - oder  $\text{C}_4$ -Alkylrest bedeutet.

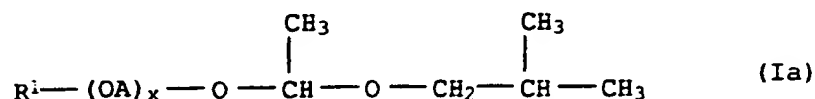
40

6. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Variable A für eine Ethylengruppe steht und die Variable x Werte von 2 bis 15 annehmen kann.

45

## 19

7. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Acetaldehyd-dialkylacetale V einsetzt, bei denen die Variable  $R^3$  dieselbe Bedeutung wie  $R^2$  hat.
8. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach Anspruch 1 oder 7 unter Verwendung von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder p-Dodecylbenzolsulfonsäure als Katalysator.
9. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach den Ansprüchen 1, 7 oder 8 durch Umsetzung bei einer Temperatur von 30 bis 100°C.
10. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach den Ansprüchen 1 oder 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Acetaldehyd-dialkylacetal V im Reaktionsgefäß vorlegt und gleichzeitig Vinylether IV und eine Mischung aus Alkoxylat III und Katalysator zudosiert.
11. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Fumarsäure oder Maleinsäure einsetzt.
12. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach Anspruch 2 oder 11 bei einer Temperatur von 50 bis 150°C.
13. Gemische schaumarmer nichtionischer Tenside mit Acetalstruktur, enthaltend
- A) 70 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer unsymmetrischer Acetale der allgemeinen Formel Ia



in der

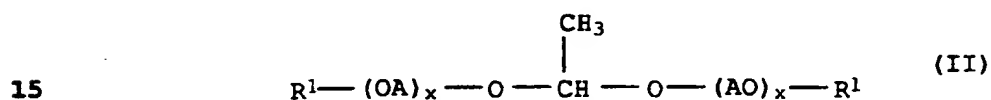
## 20

$R^1$  einen  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Alkylrest, einen  $C_3$ - bis  $C_{30}$ -Alkenylrest oder einen  $C_7$ - bis  $C_{30}$ -Aralkylrest oder -Alkarylrest bezeichnet,

5 A für eine 1,2-Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen steht und

x Werte von 1 bis 50 annehmen kann, und

10 B) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer symmetrischer Acetale der allgemeinen Formel II



in der die Variablen  $R^1$ , A und x die oben genannten Bedeutungen haben.

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 94/03631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 C07C43/315 C11D1/72 C08G65/32 C07C41/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C08G C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,22 52 186 (BASF) 16 May 1974 see the whole document, cited in the description	1-13
A	US,A,3 244 753 (R. E. LEARY) 5 April 1966 see the whole document, cited in the description	1-13
A	GB,A,1 052 301 (ROHM & HAAS) 7 April 1964 see claims; example 1	1-13
A	EP,A,0 514 652 (BASF) 25 November 1992 see page 3, line 23 - line 26; claims	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 December 1994

Date of mailing of the international search report

- 4. 01. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/03631

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2252186	16-05-74	BE-A- 806233 CH-A- 577444 FR-A, B 2204683 NL-A- 7314700 US-I- 8409310	18-04-74 15-07-76 24-03-74 29-04-74 23-03-76
US-A-3244753		NONE	
GB-A-1052301		BE-A- 646620 CA-A- 776153 FR-A- 1395977 NL-A- 6404098	16-10-64   19-10-64
EP-A-0514652	25-11-92	DE-A- 4113163 JP-A- 5117197 US-A- 5206443	05-11-92 14-05-93 27-04-93



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03631

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C43/315 C11D1/72 C08G65/32 C07C41/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C08G C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,22 52 186 (BASF) 16. Mai 1974 siehe das ganze Dokument; Dokument in der Beschreibung genannt	1-13
A	US,A,3 244 753 (R. E. LEARY) 5. April 1966 siehe das ganze Dokument; Dokument in der Beschreibung genannt	1-13
A	GB,A,1 052 301 (ROHM & HAAS) 7. April 1964 siehe Ansprüche; Beispiel 1	1-13
A	EP,A,0 514 652 (BASF) 25. November 1992 siehe Seite 3, Zeile 23 - Zeile 26; Ansprüche	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabelegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Dezember 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

- 4. 01. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Inter nales Aktenzeichen

**PCT/EP 94/03631**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2252186	16-05-74	BE-A- 806233 CH-A- 577444 FR-A,B 2204683 NL-A- 7314700 US-I- 8409310	18-04-74 15-07-76 24-05-74 29-04-74 23-03-76
US-A-3244753		KEINE	
GB-A-1052301		BE-A- 646620 CA-A- 776153 FR-A- 1395977 NL-A- 6404098	16-10-64   19-10-64
EP-A-0514652	25-11-92	DE-A- 4113163 JP-A- 5117197 US-A- 5206443	05-11-92 14-05-93 27-04-93

**WO 95/013,260**

---

Job No.: 1505-93199

Ref.: WO 95/13260

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701-USA

INTERNATIONAL PATENT OFFICE  
WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY

International application published on  
the basis of the Patent Cooperation Treaty  
INTERNATIONAL PUBLICATION NO. WO 95/13260 A1

International Patent Classification <sup>6</sup> :	C 07 C 43/315 C 11 D 1/72 C 08 G 65/32 C 07 C 41/54
International Filing No.:	PCT/EP94/03631
International Filing Date:	November 4, 1994
International Publication Date:	May 18, 1995
Priority	
Date:	November 10, 1993
Country:	DE
No.:	P 43 38 394.7
Date:	November 10, 1993
Country:	DE
No.:	P 43 38 395.5

PROCESS FOR PREPARING MIXTURES OF LOW-FOAMING, NONIONIC  
SURFACTANTS WITH AN ACETAL STRUCTURE

Inventors and Inventors/Applicants (only for US):	Gerhard Wolf [DE/DE] Plankstadter Strasse 11, D-68775 Ketsch (DE)
	Bernd Burkhart [DE/DE] Ruchheimer Strasse 10, D-67112 Mutterstadt (DE)
	Alfred Oftring [DE/DE] Im Röhrich 49, D-67098 Bad Dürkheim (DE)

Applicant (for all designated  
states except US):

BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]  
D-67056 Ludwigshafen (DE)

Agent:

BASF Aktiengesellschaft  
D-67056 Ludwigshafen (DE)

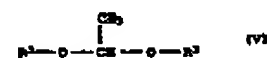
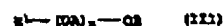
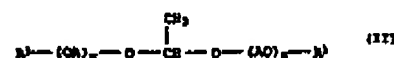
Designated States:

CA, JP, US, European patent (AT,  
BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

Published with International Search Report.

#### Abstract

The invention concerns the production of mixtures of low-foaming non-ionic surfactants with an acetal structure, the mixtures containing: A) 70 to 99 % by wt. of one or more unsymmetrical acetals (I) in which  $R^1$  is a  $C_1$ - $C_{30}$  alkyl group, a  $C_3$ - $C_{30}$  alkenyl group or a  $C_7$ - $C_{30}$  aralkyl or alkaryl group,  $R^2$  is a  $C_1$ - $C_{18}$  alkyl group, A is a 1,2-alkylene group with 2 to 4 C-atoms and x can take values from 1 to 50; and B) 1 to 30 % by wt. of one or more symmetrical acetals (II) in which  $R^1$ , A and x are as defined above, by reacting alkoxylates (III)  $R^1-(OA)_x-OH$  with vinyl ethers (IV)  $H_2C=CH-O-R^2$  in the presence of protonic acids or Lewis acids as catalysts, the reaction being carried out in the presence of one or more acetaldehyde dialkylacetals (V), in which  $R^3$  is a  $C_1$ - $C_{10}$  alkyl group and  $R^2$  and  $R^3$  may be the same or different, in an amount corresponding to 0.1 to 20 moles of the compounds of formula (V) per mole of the compounds of formula (III) or in the presence of protonic acids as catalysts, the catalysts used being organic acids with a  $pK_a$ -value of 1 to 7 for the first dissociation stage of the acids in water.



## FOR INFORMATION ONLY

Codes for the identification of PCT contract states on the cover sheets of the documents that publish the international applications in accordance with the PCT.

AT	Austria	LI	Liechtenstein
AU	Australia	LK	Sri Lanka
AZ	Azerbaijan	LU	Luxembourg
BA	Bosnia-Herzegovina	LV	Latvia
BB	Barbados	MC	Monaco
BE	Belgium	MD	Republic of Moldavia
BF	Burkina Faso	MG	Madagascar
BG	Bulgaria	ML	Mali
BJ	Benin	MN	Mongolia
BR	Brazil	MR	Mauritania
BY	Belarus	MW	Malawi
CA	Canada	NE	Niger
CF	Central African Republic	NL	Netherlands
CG	Congo	NO	Norway
CH	Switzerland	NZ	New Zealand
CI	Côte d'Ivoire	PL	Poland
CM	Cameroon	PT	Portugal
CN	China	RO	Romania
CS	Czechoslovakia	RU	Russian Federation
CZ	Czech Republic	SD	Sudan
DE	Germany	SE	Sweden
DK	Denmark	SI	Slovenia
ES	Spain	SK	Slovakia
FI	Finland	SN	Senegal
FR	France	TD	Chad
GA	Gabon	TG	Togo
GB	United Kingdom	TJ	Tajikistan
GE	Georgia	TT	Trinidad and Tobago
GN	Guinea	UA	Ukraine
GR	Greece	US	United States of America
HU	Hungary	UZ	Uzbekistan
IE	Ireland	VN	Vietnam
IT	Italy		
JP	Japan		
KE	Kenya		
KG	Kyrgyzstan		
KP	Democratic People's Republic of Korea		
KR	Republic of Korea		
KZ	Kazakhstan		

## Description

The present invention pertains to an improved process for the preparation of mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure, which contain

A) 70 to 99 wt% of one or more asymmetrical acetals of general formula I



in which

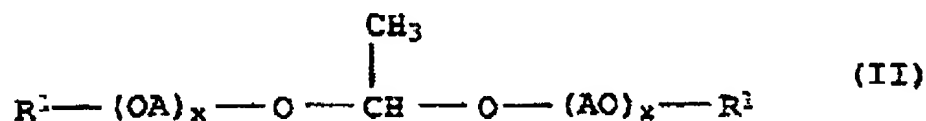
$\text{R}^1$  designates a  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{30}$  alkyl residue, a  $\text{C}_3$  to  $\text{C}_{30}$  alkenyl residue, or a  $\text{C}_7$  to  $\text{C}_{30}$  aralkyl or alkaryl residue,

$\text{R}^2$  signifies a  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{10}$  alkyl residue,

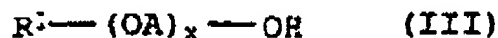
A stands for a 1,2-alkylene group with 2 to 4 C atoms, and

x can assume values of 1 to 50, and

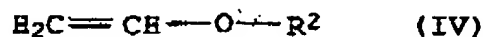
B) 1 to 30 wt% of one or more symmetrical acetals of general formula II



in which the variables  $\text{R}^1$ , A, and x have the meanings designated above, by reacting alkoxylates of general formula III



with vinyl ethers of general formula IV

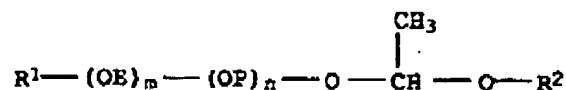


in the presence of acids as catalysts.

Since part of these surfactant mixtures represents new substances, the present invention also pertains to these new mixtures.

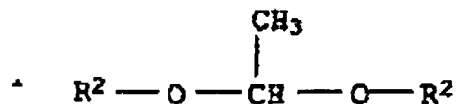
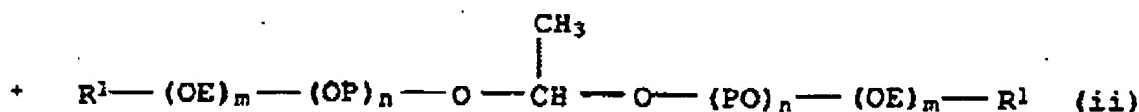
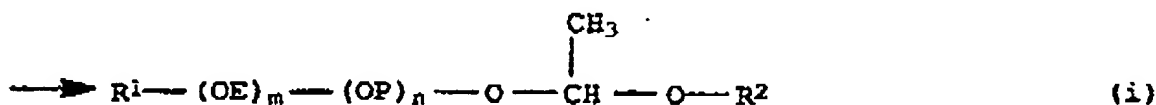
Nowadays, washing and cleaning processes in industry, commercial plants, and households increasingly require surface active substances that excel, on the one hand, in particular by virtue of their stability with respect to alkalis, their low-foaming character, and their effective foam attenuation and which, on the other hand, stand out by virtue of their rapid and total biodegradability.

Alkyl alkoxyates with an acetal structure have been proposed during the search for compounds that meet these requirements, e.g. compounds of the following type were proposed in DE-A 22 52 186 (1):



whereby  $R^1$  designates a long-chain saturated or unsaturated alkyl residue or alkylaryl residue, E signifies ethylene and P signifies propylene, m and n can be a number from 1 to 30 or 5 to 50,  $R^2$  represents a shorter alkyl chain with 1 to 10 carbon atoms or a residue with the formula  $R^1-(EO)_m-(PO)_n$ .

The preparation of such acetals is described in the above unexamined patent application via catalysis by means of strong Bronsted acids or Lewis acids, whereby mention is made of the fact that different products are obtained as a result of varying the temperature:



Thus product (i) is preferentially formed at temperatures  $<30^\circ\text{C}$ , whereas product (ii) is formed at increasing temperatures in the case of temperatures  $>30^\circ\text{C}$ .

US-A 3,244,753 (2) pertains to the reaction of alkyl alkoxyates with vinyl ethers via catalysis by means of strong Bronsted acids with use being made of an addition of phosphorus-containing acids for the purpose of color lightening; however, the reaction is quantified only via the OH number, and the composition of the various acetal products is not given.



Example I of this US patent specification describes the preparation of the following compound

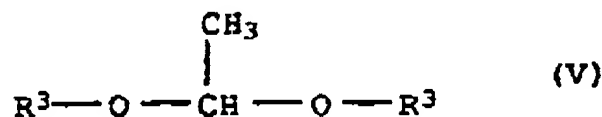


by reacting an ethoxylated tridecyl alcohol with n-butyl vinyl ether in the presence of catalytic quantities of p-toluenesulfonic acid and hypophosphorous acid at 35 to 40°C; in this way, the acetal is obtained in a yield of 94% with a light color.

The problem for the present invention was therefore to make available an inexpensive and simple process with which the reacetalization of compound I to give compound II is largely avoided, and compound I is obtained in high yields, and a light-colored product is produced. This objective is based on the fact that compounds of type I exhibit significantly better biodegradability than compounds of type II.

For economic reasons, it is also desirable that use be made of only one catalyst that simultaneously steers the reaction in the desired direction and thereby generates a light-colored product.

The process that was defined at the beginning, in the presence of Bronsted acids or Lewis acids as catalysts, has accordingly been found, whereby this process is characterized by the feature that the reaction is carried out in the presence of one or more acetaldehyde dialkylacetals of general formula V



in which R<sup>3</sup> designates a C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub> alkyl residue, and whereby R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> can have the same or different meanings, using quantities of 0.1 to 20 mol of the compounds V per mol of III.

Surprisingly, it has now been found that the yield of the desired products I can be increased significantly as a result of the addition of the compounds V that also serve in practice as solvents in this connection. On the other hand, the situation is then reached that the reaction temperature can be increased by approximately 20°C to >30°C during the exothermic reaction, and thus expensive and energetically unfavorable cooling of the reaction mixture can be avoided during operational implementation.

The acetaldehyde dialkylacetals V that are used as solvents and reaction partners can be prepared with ease from the corresponding alkyl vinyl ether and alkyl alcohol using acid catalysis at 50 to 100°C. The problem of reacetalization - which arises because the alkyl residues are similar in nature - and hence the production of a mixture of products does not occur in the case of

this preparatory procedure. The acetaldehyde dialkylacetals V are formed virtually quantitatively during this reaction, and are obtained in yields of >95% after neutralization and distillation. After the reaction, the acetaldehyde dialkylacetals V, which are used for the acetalization of the alkoxylates III to give the products I, can be separated with ease by means of distillation, and they can be used again without problems in several synthesis cycles. This is a significant advantage relative to an excess of alkyl vinyl ether as proposed in (1) since this excess of vinyl ether - which produces impurities, e.g. [simple] acetal formations - cannot be used again without reservation.

The cyclic, or preferably acyclic alkyl residues  $R^3$  of the acetaldehyde dialkylacetals V can contain 1 to 10, or preferably 1 to 4 C atoms. Consideration can be given, in particular, to branched  $C_3$  or  $C_4$  alkyl residues for this purpose, and the isobutyl residue is quite especially suitable. Those acetaldehyde dialkylacetals V in which  $R^3$  has the same meaning as  $R^2$ , i.e. it is the same as the alkyl residue in the vinyl ethers IV, are also preferred.

The use of acetaldehyde dialkylacetals V has the advantage that the reaction temperature for the reaction of III with IV can be increased to 30 to 80°C, or preferably 35 to 70°C, and especially 40 to 60°C. This leads, on the one hand, to the feature that expensive cooling is eliminated during implementation of the reaction and, on the other hand, to the feature that possible viscosity problems are avoided that arise in particular at temperatures of <30°C during this reaction without solvents.

In a preferred embodiment of the process, the acetaldehyde dialkylacetal V is introduced into the reaction vessel; the vinyl ether IV and, separately, a mixture comprising the alkoxylate III and the catalyst are then added simultaneously. In this way, one ensures that the vinyl ether IV immediately reacts to completion with the alcohol to give the desired product I and, as a result, unnecessary discoloration of the product is avoided that otherwise arises, via polymerization reactions, as a result of a local excess of the vinyl ether in the presence of a high concentration of acid.

The molar ratio of acetaldehyde dialkylacetal V to alkoxylate III amounts to 0.1:1 to 20:1, or preferably 0.5:1 to 10:1. If one does not want to obtain mixtures in regard to the alkyl chain - which is preferable - then the alkyl residue  $R^3$  in V must, of course, be identical to the alkyl residue  $R^2$  in the alkyl vinyl ether III that is used. If, however, mixtures in regard to this alkyl residue are possible and desired, then acetaldehyde dialkylacetals V and alkyl vinyl ethers III with different alkyl residues can be used as well. The alkoxylate III and the alkyl vinyl ether IV are usually used in equimolar or approximately equimolar amounts. An excess of vinyl ether IV is not necessary in order to achieve large quantities of I.

The process that was defined at the beginning, in the presence of Bronsted acids as catalysts, has also been found, whereby this process is characterized by the feature that, as

catalysts, use is made of organic acids with a  $pK_s$  value of 1 to 7, based on the first dissociation stage of the acids in water.

Surprisingly, it has been found that reacetalization with the formation of the symmetrical acetals II can be largely suppressed during the reaction of the alkoxylates III with the vinyl ethers IV as a result of using weak organic acids such as these, and hence the asymmetrical acetals I become available in high yields. Surprisingly, it has also been found that the reaction is capable of being carried out at higher temperatures than the reaction with strong organic acids, mineral acids, or Lewis acids. This leads to the feature that solvents can be eliminated that, in practice, have to be added at temperatures of  $<30^\circ\text{C}$  because of the frequently elevated viscosity. Strong discoloration of the product, which occurs with ease in the case of strong mineral acids, Lewis acids, or strong organic acids at elevated temperatures ( $> 50^\circ\text{C}$ ), is no longer observable, either.

The weak organic acids that are used and that can also contain additional functional groups, such as hydroxyl groups, carbonyl groups, nitrile groups, olefinic double bonds, aryl residues or halogen atoms, are acids with  $pK_s$  values of 1 to 7, and preferably 1.2 to 5, and especially 1.5 to 4, based on the first dissociation stage of the acids in water. In particular, these organic acids are carboxylic acids. The following can be designated as examples: oxalic acid, citric acid, nitrilotriacetic acid, tartaric acid, fumaric acid, terephthalic acid, malic acid, propionic acid, salicylic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, acrylic acid, methacrylic acid, lactic acid, phthalic acid, malonic acid, benzoic acid, acetic acid, formic acid,  $\alpha$ -halogenocarboxylic acids, e.g. chloroacetic acid or dichloroacetic acid, propiolic acid, citraconic acid, and maleic acid. The following are preferred among these: formic acid, acetic acid, oxalic acid, citric acid, tartaric acid, phthalic acid, terephthalic acid, fumaric acid and, in particular, maleic acid.

As a rule, the catalysts are neutralized by means of a conventional base after the reaction has taken place.

No additional catalyst component is required except the designated weak organic acids in order to achieve the desired effects, especially the production of light-colored products.

The catalyst concentration hereby lies in the conventionally used range and, as a rule, amounts to 0.1 to 10 mol%, or preferably 0.3 to 7 mol%, and especially 0.5 to 5 mol%, based on the vinyl ether IV that is used.

The reaction temperature when using the designated weak organic acids is normally 50 to  $150^\circ\text{C}$ , and preferably 60 to  $130^\circ\text{C}$ , and especially 70 to  $100^\circ\text{C}$ .

As a rule, the reaction is carried out in such a way that the vinyl ether component is introduced into the reaction vessel and mixed with the weak organic acids as the acid catalyst. Heating to the reaction temperature then takes place, and the alkoxylate component is added. Stirring for times of 0.25 to 20 h usually follows, depending on the acid strength and the acid concentration of the catalyst that is used. As a rule, however, times of subsequent stirring of only

0.25 to 5 h are necessary; in the case of the preferred use of maleic acid, subsequent stirring times of 0.25 to 1 h are necessary. The reaction can also be carried out inversely, i.e. by introducing the alkoxylate or the alkoxylate/catalyst mixture into the reaction vessel, and then adding the vinyl ether/catalyst mixture or the vinyl ether. The alkoxylate component and the vinyl ether component are usually used in equimolar or approximately equimolar amounts. An excess of vinyl ether is not required in order to achieve large quantities of the asymmetrical acetal I.

The following can be designated, by way of example, as the straight-chain or branched alkyl and alkenyl residues  $R^1$ : n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, isononyl, n-decyl, isodecyl, n-undecyl, n-dodecyl, n-tridecyl, iso-tridecyl, n-tetradecyl, n-pentadecyl, n-hexadecyl, n-octadecyl, n-eicosyl, oleyl, linolyl, and linolenyl. The residues  $R^1$  are preferably of the straight-chain type, or are branched only to a small extent, i.e. they contain maximally 3 methyl or ethyl side chains.

Depending on the origin of the alcohol that is used in the synthesis, the  $R^1$  residues are residues in naturally occurring fatty alcohols, or preferably synthetically prepared oxo alcohols or Ziegler alcohols. Examples of alcohols that are prepared in accordance with the oxo synthesis and that are readily usable are  $C_{10}$ ,  $C_{13}$ , and  $C_{15}$  alcohols as well as  $C_9/C_{11}$ ,  $C_{10}/C_{12}$ ,  $C_{12}/C_{14}$ ,  $C_{13}/C_{15}$ , and  $C_{16}/C_{18}$  alkanol mixtures. Examples of alcohols that are prepared in accordance with the Ziegler synthesis and that are readily usable are  $C_8/C_{10}$ ,  $C_{10}/C_{12}$ ,  $C_{12}/C_{14}$ ,  $C_{12}/C_{16}$ ,  $C_{16}/C_{18}$ , and  $C_{16}/C_{20}$  alkanol mixtures.

Since the alcohols that are used in the synthesis are generally random mixtures of homologs and isomers, it is expedient to speak of the average number of C atoms in the residues  $R^1$ .

Alkyl or alkenyl residues with 8 to 20 C atoms, and especially those with 10 to 18 C atoms, are preferred for  $R^1$ . Residues  $R^1$  that have their origin in the  $C_{10}$  fraction, the  $C_{13}$  fraction, the  $C_{10}/C_{12}$  fraction, the  $C_{12}/C_{14}$  fraction, the  $C_{13}/C_{15}$  fraction, or the  $C_{16}/C_{18}$  fraction of alcohols that are obtained in accordance with the oxo synthesis are especially advantageous.

The variable  $R^1$  can also stand for aralkyl residues, especially phenylalkyl residues or alkaryl residues, and especially alkylphenyl residues, preferably with a total of 8 to 20 C atoms in each case. Examples of these are: benzyl,  $\beta$ -phenylethyl, 4-phenylbutyl,  $\omega$ -phenyldecyl,  $\omega$ -phenyldodecyl, o-tolyl, m-tolyl, p-tolyl, o-ethylphenyl, m-ethylphenyl, p-ethylphenyl, o-butylphenyl, m-butylphenyl, p-butylphenyl, p-decylphenyl or p-dodecylphenyl.

The 1,2-alkylene groups A designate, in particular, the ethylene group and also, in addition, the propylene group, the 1,2-butylene group, and the 2,3-butylene group. In this regard, each group A can also designate a random mixture of several of the designated 1,2-alkylene groups, or a group that is assembled from up to three uniform blocks of these alkylene groups; however, 1,2-alkylene groups A are preferred that contain only one single constitutional unit.

The degree of alkoxylation  $x$  preferably is 2 to 15, and especially 3 to 12, whereby these numbers are to be regarded as average values for random distributions of the alkoxylation products.

The cyclic, or preferably acyclic alkyl residues  $R^2$  of the vinyl ethers IV that are used can contain 1 to 10, or preferably 1 to 4 C atoms. Branched  $C_3$  or  $C_4$  alkyl residues can be considered in particular in this regard; the isobutyl residue is quite especially suitable.

The following are suitable as catalysts for the reaction of III with IV: Lewis acids, such as e.g.  $BF_3$ ,  $SbCl_5$ , or  $TiCl_4$ , strong mineral acids, such as e.g. hydrochloric acid (especially in its anhydrous version in the form of hydrogen chloride), sulfuric acid, or phosphoric acid, or strong organic acids, such as e.g. trifluoromethanesulfonic acid, methanesulfonic acid, trifluoroacetic acid, dodecylbenzenesulfonic acids, or toluenesulfonic acids.

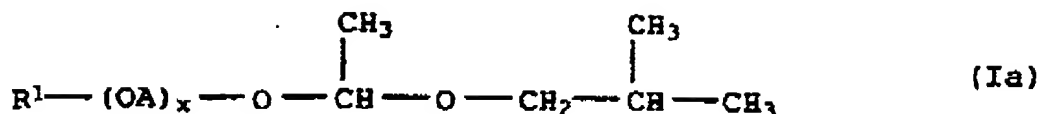
The following are preferred among these: hydrochloric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, methanesulfonic acid, benzenesulfonic acid, p-dodecylbenzenesulfonic acid, and, in particular, p-toluenesulfonic acid. These catalysts are used in quantities that are conventional for this purpose. No additional catalyst component is required in order to achieve the desired effects, especially in order to achieve light-colored products.

As a rule, the catalysts are neutralized by means of a conventional base after the reaction has taken place.

Reaction implementation in accordance with the invention leads to mixtures of products that preferably contain the asymmetrical acetal I. These product mixtures preferably contain 75 to 98 wt% of the compounds I, and 2 to 25 wt% of the compounds II, especially 80 to 95 wt% of I, and 5 to 20 wt% of II, and particularly 83 to 92 wt% of I, and 8 to 17 wt% of II, when using acetaldehyde dialkylacetals, or 82 to 94 wt% of I, and 6 to 18 wt% of II when using weak organic acids as catalysts. In addition, for example, small quantities of acetaldehyde dialkylacetals can also be present, whereby these acetaldehyde dialkylacetals are formed during the reacetalization of I to give II. A preponderance of I leads to improved biodegradability of the products. At the same time, the products are stable with respect to alkalis, they are low-foaming, and they are especially suitable for cleaning processes with high mechanical stresses, e.g. when washing culinary utensils, or for commercial bottle washing.

A subject of the present invention also comprises mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure, which contain

A) 70 to 99 wt% of one or more asymmetrical acetals of general formula Ia



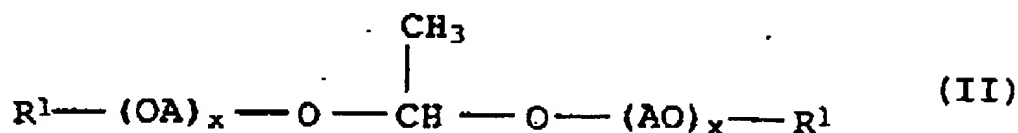
in which

$R^1$  designates a  $C_1$  to  $C_{30}$  alkyl residue, a  $C_3$  to  $C_{30}$  alkenyl residue, or a  $C_7$  to  $C_{30}$  aralkyl or alkaryl residue,

A stands for a 1,2-alkylene group with 2 to 4 C atoms, and

x can assume values of 1 to 50, and

B) 1 to 30 wt% of one or more symmetrical acetals of general formula II



in which the variables  $R^1$ , A, and x have the meanings designated above.

These mixtures exhibit especially good technical application properties.

The following examples will describe in greater detail the process in accordance with the invention.

#### Preparation of acetaldehyde diisobutylacetal

37 g (0.5 mol) of isobutanol were introduced into a flask, and mixed with 0.657 g (0.003 mol) of p-toluenesulfonic acid. Heating to 60°C was done, and 50 g (0.5 mol) of vinyl isobutyl ether were added with stirring over a period of 1 h. Stirring for a further 30 min was then done at 60°C, followed by neutralization by means of  $Na_2CO_3$ , filtration, and distillation under normal pressure. The yield amounted to 84 g (96.9%)

#### Example 1

200 g of acetaldehyde diisobutylacetal were introduced into a flask, and heated to 40°C with stirring. 4.9 g of p-toluenesulfonic acid were separately mixed with 326 g (0.5 mol) of a fatty alcohol ethoxylate (a  $C_{12}$ - $C_{18}$  fatty alcohol mixture reacted with 10 mol of ethylene oxide). 50 g (0.5 mol) of vinyl isobutyl ether and the fatty alcohol ethoxylate/catalyst mixture were then simultaneously added to the flask over a period of 2 h. Stirring was carried out for a further 30 min after the end of the addition, followed by neutralization by means of  $Na_2CO_3$ , and filtration, and the excess acetaldehyde diisobutylacetal was largely distilled off under the vacuum that was

produced by a jet of water from a faucet. 380 g of a clear, colorless product were obtained. The composition is given in Table 1 below together with that from the additional examples.

#### Examples 2 and 3

100 g or 300 g of acetaldehyde diisobutylacetal were used analogously to Example 1.

#### Comparative Example A

50 g (0.5 mol) of vinyl isobutyl ether were introduced into the flask, and heated to 40°C; the fatty alcohol ethoxylate/catalyst mixture described in Example 1 was added over a period of 2 h. After a subsequent time of stirring of 30 min, neutralization and filtration, a product was obtained that was dark brown in color.

#### Comparative Example B

50 g (0.5 mol) of vinyl isobutyl ether and the fatty alcohol ethoxylate/catalyst mixture described in Example 1, were simultaneously added to the flask, namely dropwise at 40°C. For technical reasons, effective stirring could be carried out in this case only after 10% of the 2 hour addition time. Processing was done analogously to Example 1.

#### Comparative Example C

The fatty alcohol ethoxylate/catalyst mixture described in Example 1 was introduced into the flask, and vinyl isobutyl ether was added dropwise over a period of 2 h. Processing was done analogously to Example 1.

#### Comparative Example D

100 g of methyl tert-butyl ether were introduced into the flask, mixed with 50 g (0.5 mol) of vinyl isobutyl ether, and then allowed to stand at 20°C. The fatty alcohol ethoxylate/catalyst mixture described in Example 1 was added to this mixture over a period of 2 h. Processing was done analogously to Example 1.

#### Comparative Example E

Example D was repeated at 40°C.

#### Comparative Example F

100 g of methyl tert-butyl ether were mixed with 4.9 g of p-toluenesulfonic acid and allowed to stand at 20°C. The fatty alcohol ethoxylate and vinyl isobutyl ether were added,

individually and simultaneously, over a period of 2 h. Processing was done analogously to Example 1.

#### Comparitive Example G

Analogously to Example 1, the corresponding quantities of acetaldehyde diisobutylacetal, isobutyl vinyl ether, and p-toluenesulfonic acid were introduced into the flask at 20°C, and then the fatty alcohol ethoxylate was added. Increasingly strong discoloration of the product was observed during the addition. This was also observed if the acetaldehyde diisobutylacetal was omitted as the solvent.

#### Comparitive Example H

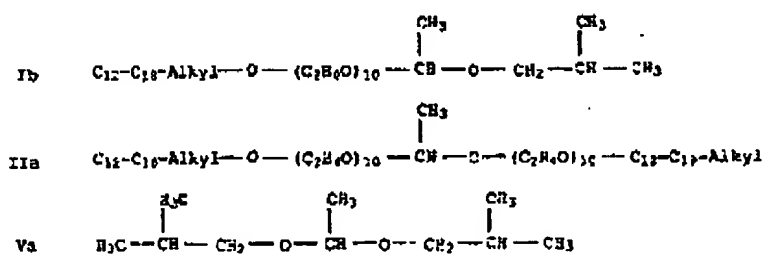
Analogously to Example 1, the corresponding quantities of acetaldehyde diisobutylacetal and p-toluenesulfonic acid were introduced into the flask and the corresponding quantities of the fatty alcohol ethoxylate and vinyl isobutyl ether were added, individually but simultaneously, at 20°C. Strong discoloration of the product was observed during the addition.



① Tabelle 1  
Zusammensetzungen und Ergebnisse

① Beispiel Nr.	② Temperatur [°C]	③ OH-Zahl [mg KOH/g]	④ Ib [Gew.-%]	⑤ Iia [Gew.-%]	⑥ Va [Gew.-%]	⑦ Farbe	⑧
1	40	4,7	88,5	10,0	1,5	farblos	⑧
2	40	5,4	89,8	8,4	1,3	farblos	
3	40	3,8	85,1	12,1	2,8	farblos	
A	40	6,5	54,8	37,3	7,8	dunkelbraun	⑨
B	40	5,5	65,0	29,2	5,8	gelb	
C	40	6,6	53,5	37,5	9,0	gelb	⑩
D	20	6,4	78,0	20,3	1,7	hellgelb	⑪
E	40	6,1	61,3	35,0	3,7	gelb	
F	20	6,8	67,9	27,7	5,1	dunkelbraun	
G	20	6,0	77,2	18,2	4,5	dunkelbraun	
H	20	6,3	79,7	17,0	3,1	dunkelbraun	

⑫ Struktur der Komponenten:



- Key: A Table 1  
Compositions and results
- 1 Example No.  
2 Temperature [°C]  
3 OH number [mg KOH/g]  
4 Ib [wt%]  
5 Iia [wt%]  
6 Va [wt%]  
7 Color  
8 Colorless  
9 Dark brown  
10 Yellow  
11 Light yellow  
12 Structure of the components:

**Example 4**

75 g (0.75 mol) of vinyl isobutyl ether were introduced into a flask and mixed with 4 g (0.035 mol) of maleic acid. The mixture was heated to 70°C. 480 g (0.75 mol) of an addition product comprising a C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> fatty alcohol mixture with 9.5 mol of ethylene oxide (OH number: 89 mg KOH/g) were added over a period of 1 h with intense stirring, whereby the temperature was increased to 80°C. Stirring was carried out for a further 30 min at 80°C after the addition had ended; neutralization was done by means of 10.5 g (0.07 mol) of triethanolamine, followed by filtration. After removing the readily volatile components using the vacuum that was produced by a jet of water from a faucet, 542 g of a light-colored product were obtained that was as clear as water and whose composition is given in the following table.

**Examples 5 through 9**

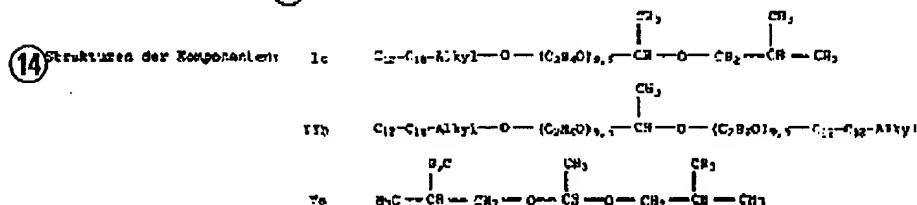
Analogously to Example 4, use could also be made, as catalysts, of the additional organic acids that are given in Table 2 below. In each case, colorless products were obtained that were as clear as water and whose compositions can be seen in the following table.

**Comparative Examples J and K**

Analogously to Example 4, use was made of 3.8 g (0.02 mol) of p-toluenesulfonic acid or 1.96 g (0.02 mol) of phosphoric acid. After neutralization, the products were dark brown to black in color.

**A** **Table 2**  
**Compositions and reaction parameters**

1	2	3	4	5		
				*Verbindung (Cm, -n)		
Exemplar Nr.	Katalysator	(pK <sub>s</sub> -Wert)	Reaktions- temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	IV	III
4	6	(1,03)	80	1,0	18,9	8,7
5	7	(18,33)	94	10,0	93,7	5,9
6	8	(1,23)	85	0,25	92,2	13,7
7	9	(2,99)	94	6,5	91,1	7,7
8	10	(3,75)	94	7,0	92,6	5,8
9	11	(4,75)	94	9,0	92,2	6,9
10	12	(-6,5)	70	0,25	94,2	37,3
11	13	(2,15)	90	0,25	49,8	39,7

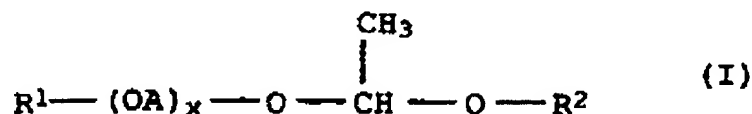


- Key: A Table 2  
Compositions and reaction parameters
- 1 Example No.  
2 Catalyst (pK<sub>s</sub> value)  
3 Reaction temperature [°C]  
4 Time of subsequent stirring [h]  
5 Compound [wt%]  
6 Maleic acid  
7 Citric acid  
8 Oxalic acid  
9 D,L-tartaric acid  
10 Formic acid  
11 Acetic acid  
12 p-toluenesulfonic acid  
13 Phosphoric acid  
14 Structure of the components:

Claims

1. Process for the preparation of mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure, which contain

A) 70 to 99 wt% of one or more asymmetrical acetals of general formula I



in which

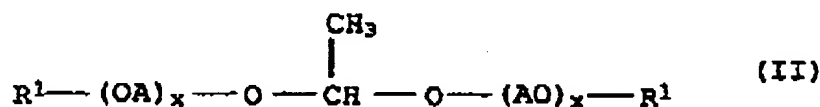
$\text{R}^1$  designates a  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{30}$  alkyl residue, a  $\text{C}_3$  to  $\text{C}_{30}$  alkenyl residue, or a  $\text{C}_7$  to  $\text{C}_{30}$  aralkyl or alkaryl residue,

$\text{R}^2$  signifies a  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{10}$  alkyl residue,

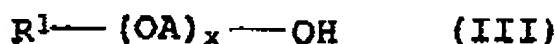
A stands for a 1,2-alkylene group with 2 to 4 C atoms, and

x can assume values of 1 to 50, and

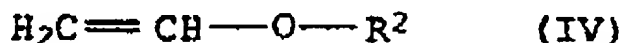
B) 1 to 30 wt% of one or more symmetrical acetals of general formula II



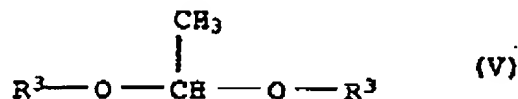
in which the variables  $\text{R}^1$ , A, and x have the meanings designated above, by reacting alkoxylates of general formula III



with vinyl ethers of general formula IV



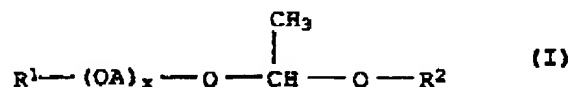
in the presence of Bronsted acids or Lewis acid as catalysts, characterized by the feature that the reaction is carried out in the presence of one or more acetaldehyde dialkylacetals of general formula V



in which  $\text{R}^3$  designates a  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{10}$  alkyl residue, whereby  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  can have the same or different meanings, using a quantity of 0.1 to 20 mol of the compounds V per mol of III.

2. Process for the preparation of mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure, which contain

A) 70 to 99 wt% of one or more asymmetrical acetals of general formula I



in which

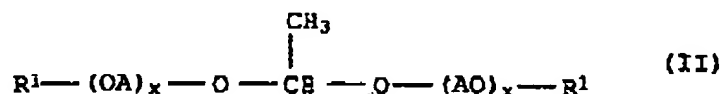
$R^1$  designates a  $C_1$  to  $C_{30}$  alkyl residue, a  $C_3$  to  $C_{30}$  alkenyl residue, or a  $C_7$  to  $C_{30}$  aralkyl or alkaryl residue,

$R^2$  signifies a  $C_1$  to  $C_{10}$  alkyl residue,

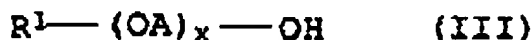
A stands for a 1,2-alkylene group with 2 to 4 C atoms, and

x can assume values of 1 to 50, and

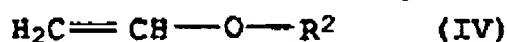
B) 1 to 30 wt% of one or more symmetrical acetals of general formula II



in which the variables  $R^1$ , A, and x have the meanings designated above, by reacting alkoxylates of general formula III



with vinyl ethers of general formula IV



in the presence of Bronsted acids as catalysts, characterized by the feature that, as the catalysts, use is made of organic acids with a  $pK_s$  value of 1 to 7, based on the first dissociation stage of the acids in water.

3. Process for the preparation of mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure in accordance with Claim 1 or 2 that contain

A) 80 to 95 wt% of the compounds I, and

B) 5 to 20 wt% of the compounds II.

4. Process for the preparation of mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure in accordance with Claims 1 through 3, whereby the variable  $R^1$  in the compounds I and II designates a  $C_8$  to  $C_{20}$  alkyl residue or a  $C_8$  to  $C_{20}$  alkenyl residue.

5. Process for the preparation of mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure in accordance with Claims 1 through 4, whereby the variable  $R^2$  in the compounds I designates a branched  $C_3$  or  $C_4$  alkyl residue.

6. Process for the preparation of mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure in accordance with Claims 1 through 5, whereby the variable A stands for an ethylene group, and the variable x can assume values of 2 to 15.

7. Process for the preparation of mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure in accordance with Claim 1, characterized by the feature that use is made of those acetaldehyde dialkylacetals V in which the variable  $R^3$  has the same meaning as  $R^2$ .

8. Process for the preparation of mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure in accordance with Claim 1 or 7, with use being made of hydrochloric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, methanesulfonic acid, benzenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, or p-dodecylbenzenesulfonic acid as the catalyst.

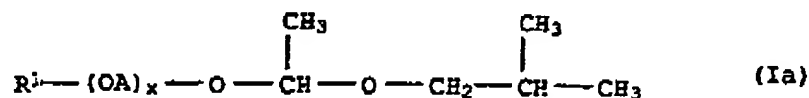
9. Process for the preparation of mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure in accordance with Claim 1, 7, or 8 as a result of carrying out the reaction at a temperature of 30 to 100°C.

10. Process for the preparation of mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure in accordance with Claim 1, or 7 through 9, characterized by the feature that the acetaldehyde dialkylacetal V is introduced into the reaction vessel, and the vinyl ether IV and a mixture comprising the alkoxylate III and the catalyst are then added simultaneously.

11. Process for the preparation of mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure in accordance with Claim 2, characterized by the feature that use is made of formic acid, acetic acid, oxalic acid, citric acid, tartaric acid, phthalic acid, terephthalic acid, fumaric acid, or maleic acid as the catalysts.

12. Process for the preparation of mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure in accordance with Claim 2 or 11 at a temperature of 50 to 150°C.

13. Mixtures of low-foaming, nonionic surfactants with an acetal structure, which contain  
A) 70 to 99 wt% of one or more asymmetrical acetals of general formula Ia



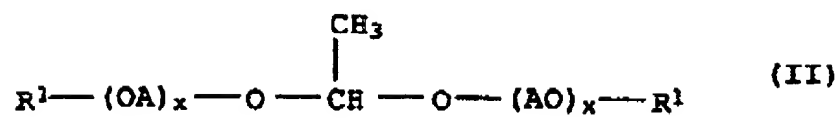
in which

$R^1$  designates a  $C_1$  to  $C_{30}$  alkyl residue, a  $C_3$  to  $C_{30}$  alkenyl residue, or a  $C_7$  to  $C_{30}$  aralkyl or alkaryl residue,

A stands for a 1,2-alkylene group with 2 to 4 C atoms, and

x can assume values of 1 to 50, and

B) 1 to 30 wt% of one or more symmetrical acetals of general formula II



in which the variables  $\text{R}^1$ , A, and x have the meanings designated above.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C07C43/315 C11D1/72 C08G65/32 C07C41/54		Int. and Application No. PCT/EP 94/03631
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C C08G C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Classification of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,22 52 186 (BASF) 16 May 1974 see the whole document, cited in the description	1-13
A	US,A,3 244 753 (R. E. LEARY) 5 April 1966 see the whole document, cited in the description	1-13
A	GB,A,1 052 301 (ROHM & HAAS) 7 April 1964 see claims; example 1	1-13
A	EP,A,0 514 652 (BASF) 25 November 1992 see page 3, line 23 - line 26; claims	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of part C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claimed or which is cited to establish the publication date of another document or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to substantiate the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 December 1994		Date of mailing of the international search report - 4. 01. 95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 2911 Patentamt 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2000, Telex 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-2006		Authorized officer Wright, M

Form PCT/ISA/210 (previous form) (July 1992)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Date and Application No  
 PCT/EP 94/03631

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2252186	16-05-74	BE-A- 806233 CH-A- 577444 FR-A, B 2204683 NL-A- 7314700 US-I- B409310	18-04-74 15-07-76 24-02-74 29-04-74 23-03-76
US-A-3244753		NONE	
GB-A-1052301		BE-A- 646620 CA-A- 776153 FR-A- 1395977 NL-A- 6404098	16-10-64   19-10-64
EP-A-0514652	25-11-92	DE-A- 4113163 JP-A- 5117197 US-A- 5206443	05-11-92 14-05-93 27-04-93

Form PCT/ISA/210 (patent family member) (July 1992)

DT 2,252,186

---

Job No.: 1505-93180

Ref.: DE 2552186

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY  
 GERMAN PATENT OFFICE  
 PATENT NO. 2 252 186  
 (Offenlegungsschrift)

Int. Cl.: C 07 c, 43/30  
 C 08 g, 23/02  
 C 11 d, 1/72

German Cl.: 12 o, 5/09  
 39 b5, 23/02  
 23 e, 2

Filing No.: P 22 52 186.5

Filing Date: October 25, 1972

Publication Date: May 16, 1974

ALKALI-RESISTANT, SURFACE-ACTIVE FOAM-SUPPRESSING AGENTS (ACETALS)

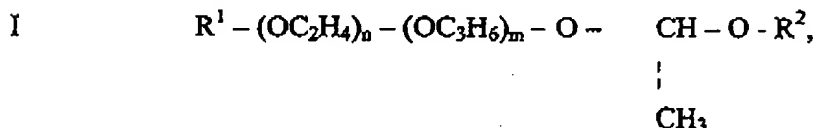
Inventors: Dr. Karl-Heinz Beyer  
 6710 Frankenthal

Dr. Klaus Wulz

Dr. Wolfgang Kindscher  
 6700 Ludwigshafen

Applicant: BASF AG  
 6700 Ludwigshafen

The invention concerns compounds of formula I



in which R<sup>1</sup> means a straight chain or branched saturated or unsaturated alkyl residue with 7 to 22 carbon atoms or a mono- or binuclear alkylaryl residue with 8 to 12 carbon atoms in the alkyl chain, R<sup>2</sup> means a straight chain or branched alkyl residue with 1 to 10 carbon atoms, an optionally alkyl-substituted cyclohexyl residue or a residue of the formula (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>m</sub> - (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>

—  $R^1$ ,  $n$  means a whole number from 1 to 30, and  $m$  means a whole number from 5 to 50, with the stipulation that the ratio of  $m$  to  $n$  is at least 1:1.

Although polyalkoxylated phenols and polyalkoxylated aliphatic alcohols are suitable nonionic surfactants, they are not suitable for use in industrial cleaning formulations, since the presence of alkaline substances is necessary in these formulations. Polyalkoxylated aliphatic alcohols or alkylphenols are easily degraded by oxidation in the presence of strongly alkaline compounds like caustic alkali or soda, which leads to decompositions and discolorations.

It is now known that the free terminal hydroxyl groups of polyalkoxylated alcohols or phenols can be reacted with reactive groups to achieve stable polyethers. This teaching is the object of the German Patent Application [Offenlegungsschrift] 1 520 647, where polyethoxylated alcohols or alkylphenols are reacted with olefins so that the end groups, i.e., the free hydroxyl groups, become closed.

Symmetric end group-closed polyglycol ethers that were obtained by the two-sided reaction of polyglycol ethers based on ethylene oxide with higher vinyl ethers, are described in the American Patent 2 905 721. These compounds are designated as raw materials for good low-foaming cleaning agents in this literature citation.

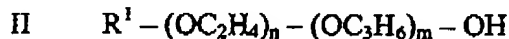
In spite of the very good wetting properties of these products the foam suppression of these agents still leaves more to be desired. In automatic dishwashing machines too little water reaches the surfaces to be cleaned and the mechanical support of the washing action by the moving parts of the machine is inhibited if washing agent formulations that are too highly foaming are used.

It is known that, besides compounds like ethers, etc., acetals and ketals are extremely resistant to alkalis. If vinyl ethers are added to the known polyalkoxylated alcohols or alkylphenols mentioned above, then under quite specific circumstances one will obtain mixed and symmetric acetals of these polyalkoxylated alcohols or phenols.

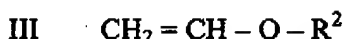
The compounds of formula I have now surprisingly turned out to be excellent alkali-stable surfactants with considerably better foam-suppressing properties while having the same good washing power and biodegradability.

The excellent foam-suppressing action of the compounds in accordance with the invention is achieved not lastly through the ratio of propylene oxide to ethylene oxide of at least 1:1, whereas in accordance with previous patent a higher fraction of ethylene oxide compared to propylene oxide (ratio at least 3:2) was always sought in the case of such alkoxyates in order to leave a sufficiently high fraction of hydrophilic groups in the molecule.

The preparation of the new acetals of formula I is simple and is carried out by reacting a polyalkoxylated alcohol of formula II



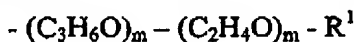
with a vinyl ether of formula III



in the presence of acid catalysts. In formulas II and III  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $n$  and  $m$  have the same meanings as in formula I.

Lewis acids like  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  or mineral acids like  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  or  $\text{HClO}_4$  are especially suitable as catalysts. Strong organic acids like methanesulfonic acid, propanesulfonic acid, trinitrobenzenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, trifluoromethanesulfonic or trifluoroacetic acid also catalyze the reaction of the polyalkoxylated alcohols or phenols with vinyl ethers very well.

The reaction can expediently be carried out at temperatures from 0 to  $100^\circ\text{C}$ . If temperatures  $< 30^\circ\text{C}$  are chosen, in general compounds of formula I in which  $\text{R}^2$  stands for alkyl residues or cycloalkyl residues of the above description generally result, whereas at temperatures above  $30^\circ\text{C}$  and with increasing temperatures compounds in which  $\text{R}^2$  stands for the residue



in general arise. If one desires compounds with a low cloud point, the reaction is expediently carried out at the higher temperatures.

However, the reaction is preferably carried out at the lower temperatures, since the best compounds from the standpoint of application technology result from this.

Long chain alcohols with 7 to 22 carbon atoms are possibilities as starting materials. They can be saturated or unsaturated and unbranched or branched and include all alcohols with the said number of carbons or their mixtures. Preferably, alcohol mixtures as are obtained from Ziegler or cracking olefins by oxosynthesis are used. Especially preferred alcohol fractions are, for example, the  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{15}$  or  $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{16}$  cuts.

Other starting products are the known isomer alkylphenols or alkyl-naphthols, where the alkyl residues contain 8 to 12 carbon atoms. Here starting materials like octylphenol or nonylphenol are of particular importance within the scope of the invention.

The said substances, preferably the  $\text{C}_9$  to  $\text{C}_{16}$  alcohol fractions, are first reacted with 1 to 30 mol, preferably 5 to 20 mol ethylene oxide and then propoxylated, using propylene oxide in an amount so that the mol ratio of propylene oxide to ethylene oxide is at least 1:1, preferably however 1.1:1 up to 6:1. one expediently uses 5 to 50 mol propylene oxide, preferably 10 to 25 mol.

The ethoxylation or subsequent propoxylation takes place by well known methods in the presence of alkali catalysts like  $\text{KOH}$  or  $\text{NaOH}$ , where the addition of ethylene oxide takes place at temperatures of, for example,  $130$  to  $160^\circ\text{C}$  and pressures from 0 to 5 atm (gage) and the propoxylation takes place, for example, at pressure of  $110$  to  $130^\circ\text{C}$  and pressures of 0 to 10 atm (gage).

Then the polyalkoxylated alcohols or phenols of the above definition are reacted with a vinyl ether of formula III to form compounds of formula I using small amounts of strong inorganic or organic acid or Lewis acids as catalysts. To make the reaction go as quantitatively as possible, one expediently uses 2 to 3 mol of the vinyl ether of formula III per free hydroxyl group.

In formula I and III  $R^2$  is preferably an alkyl residue with 1 to 10 carbon atoms or an optionally alkyl-substituted cyclohexyl residue, where 2-methyl and 2-ethyl residues especially are possibilities as alkyl substituents. Preferred vinyl ethers of formula III that can be used to produce the compounds of formula I in the sense in accordance with the invention are, for example, methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, n-butyl and isobutyl vinyl ethers as well as 2-methylcyclohexyl vinyl ether.

The addition of the vinyl ether should take place at the temperatures indicated above.

The compounds in accordance with the invention are excellently suitable as formulations with solid sodium hydroxide or sodium metasilicate and tripolyphosphate, among other things, as low-foaming, alkali-stable industrial cleaning agents for solid surfaces of all kinds, for example as metal cleaners before plating, preparation and processing and also as cleaners in automatic dishwashing and bottle washing machines. Washing agent formulations of this kind contain, for example, in addition to 2 to 5 parts of the new surfactants, 75 parts solid sodium hydroxide and 25 parts sodium metasilicate or in addition to 50 parts sodium hydroxide per 25 parts sodium tripolyphosphate and sodium metasilicates as detergent fillers.

Even with lengthy standing no discoloration and degradation occurs with these formulations, which can easily be observed from the poorer foaming behavior.

The substances in accordance with the invention are, however, also suitable in other mixtures as wetting or cleaning agents for the treatment of textiles and the cleaning of nonporous surfaces of all kinds.

The resulting products proved to be excellently effective cleaning agent surfactants with good surface activity and boundary activity, with low foaming behavior. The simultaneous very good alkali stability was shown in the good color stability in contact with strong alkali at normal and elevated temperatures over long periods of time. Under these chemical and thermal stresses the boundary-active functions in the form of surface tension, wetting action and low foaming quality proved to be practically unchanged.

The following examples illustrate the invention with regard to the preparation of the compounds and their use as cleaning agents for solid surfaces. The parts and percents indicated there refer to weight.

### Example 1

3 to 4 parts of a 5 to 10% solution of boron trifluoride etherate in diethyl ether is added by drops to a mixture of 400 parts of reaction product of a C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> oxo alcohol mixture with 5 mol ethylene oxide and 15 mol propylene oxide and 72 parts ethyl vinyl ether that has been cooled to about 10°C. The reaction mixture is kept at 5 to 15°C by additional cooling while stirring. After 2 to 3 hours the temperature is slowly allowed to rise to room temperature and the mixture is then stirred for another 1 to 2 hours.

The catalyst is then removed by stirring with 2 parts sodium carbonate for 30 minutes. After filtration the excess ethyl vinyl ether, acetaldehyde diethylacetal that possibly resulted, and other volatile components are removed in a vacuum under mild heating to about 40°C while stirring. One obtains a water-clear pale product in a 96 to 99% yield.

The resulting surfactant, a mixture of symmetric and asymmetric acetal of acetaldehyde with polyalkoxylated C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> oxo alcohol and ethanol, is extremely low foaming and has very good wetting properties while having extreme alkali stability (see table).

The compounds listed below in Table I were compared similarly and subsequently tested for industrial application properties.

3 different samples were used to test the alkali stability in order to evaluate the behavior under different conditions:

### Experiment 1

In a flat porcelain dish about 15 cm in diameter 45.00 g sodium metasilicate pentahydrate is spread out in a thin even layer. The dish is placed on a laboratory scale with a precision of 0.01 g. Then 5.00 g of the surfactant to be tested is sprayed as uniformly as possible onto the surface of the powder using a spray device. Then substances are very thoroughly mixed with a spatula without loss of substance again after being quantitatively transferred to a mortar and thoroughly ground with the pestle in order to achieve a high degree of homogeneity of the mixture.

An aliquot part precisely measured by weight is taken from this mixture, for example half, weighed out into a 10 cm diameter Petri dish and evenly spread there in a thin layer. This fraction is called portion A and is stored for 40 days at 60°C in a heating chamber in a normal atmosphere. Every 3 to 5 days the sample is removed and visually checked for color changes. The aliquot residue of the total mixture, which is called portion B, is used to measure the initial value of the surface tension (10 g/L distilled water, 20°C, Lecomte de Nouy tensiometer), for the initial measurement of the following volume in accordance with DIN 53 902, Sheet 1 (25°C, 20 g/L distilled water) and for the storage sample at room temperature in a normal laboratory

atmosphere in order to test for color stability (40 days storage time). Visual evaluation of any possible color changes takes place in the same way as with portion A (see above).

The end samples for tests regarding surface tension and foam volume are taken from portion A after 40 days. Now it is first necessary to precisely establish the current weight of portion A so that the aliquot weight fraction that corresponded to 1.00 g at the beginning of the storage time, if, for example, 100 g of a 10 g/L solution is supposed to be made, can be taken for the surface tension measurement. The same is valid for the preparation of the 20 g/L solution for foam testing.

### Experiment 2

50 g 50% sodium hydroxide is intensively mixed in a beaker with 0.5 g of the surfactant to be tested and then transferred to a test tube. This is held in a heating chamber at 60°C for 50 days without being sealed. The surfactant separates as a separate layer on the liquid surface in the heat. Observations are made of the change of color both in the upper organic phase and the lower aqueous alkaline phase at uniform periods of time of 3 to 5 days.

### Experiment 3

10 g sodium hydroxide pellets poured into a test tube containing 20 g surfactant at room temperature. The mixture is left open at room temperature in the normal laboratory atmosphere for 12 days. Observations are made of color changes both in the upper organic liquid and in the boundary layer of the sodium hydroxide pellets at equal time intervals, for example every 2 days.

No changes of color were observed even after week of standing in all 3 experiments for the products in accordance with Examples 2, 3, 5 to 13, 15, 17 and 18.

The products in accordance with Examples 4, 14 and 16 begin to turn yellow after only 2 to 3 days, and the color change became stronger with increasing time.



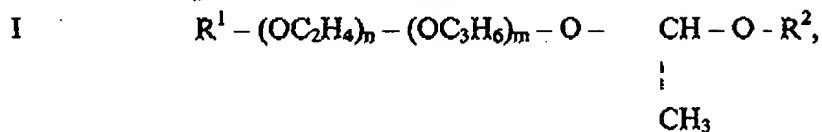
7

Table

Example	Starting compound	Mol (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O)	Mol (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) R <sup>2</sup>	Cloud point (1% in 40% butyl glycol)	Surface tension (dyne·cm <sup>-1</sup> )	Foam behavior (IG impact method)		
						1 min	5 min	10 min
2	C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> -Oxo alcohol	5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46.5	29.5	100	70	30
3	C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> -Oxo alcohol	5	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	44.5	29.8	100	50	20
4	C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Oxo alcohol	5	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	59.6 (in H <sub>2</sub> O)	24.9	480	100	70
5	"	5	CH <sub>3</sub>	45.9	30.1	50	20	5
6	"	5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46.3	30.9	9	5	0
7	"	5	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	43.7	30.4	10	5	0
8	"	5	CH <sub>3</sub>	46.4	30.5	0	0	0
9	"	5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	49.9	31.4	10	8	0

Claims

## 1. Compounds of the formula I



in which  $\text{R}^1$  means a straight chain or branched saturated or unsaturated alkyl residue with 7 to 22 carbon atoms and a mono- or binuclear alkylaryl residue with 8 to 12 carbon atoms in the alkyl chain,  $\text{R}^2$  means a straight chain or branched alkyl residue with 1 to 10 carbon atoms, and optionally alkyl substituted cyclohexyl residue or residue of the formula  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n - \text{R}^1$ ,  $n$  means a whole number from 1 to 30 and  $m$  means a whole number from 5 to 50, with the stipulation that the ratio of  $m$  to  $n$  is at least 1:1.

2. Industrial cleaning agents or washing agents containing at least one compound in accordance with Claim 1.